

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mme Catherine DJEGA-MARIADASSOU

Sujet de la Thèse : Etude magnétique et structurale des composés inter-
métalliques Fe-Sn et de quelques unes de leurs solutions solides.

Soutenue le 26 novembre 1970 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL	Président
G. TRUMPY	) Examineurs
Ch. MAZIÈRES	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549922_0058

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mme Catherine DJEGA-MARIADASSOU

Sujet de la Thèse : Etude magnétique et structurale des composés inter-
métalliques Fe-Sn et de quelques unes de leurs solutions solides.

Soutenue le

1970 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL

Président

G. TRUMPY)

Ch. MAZIÈRES)

Examineurs



Nous prions respectueusement Monsieur A. MICHEL , Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay , Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et pour l'intérêt constant qu'il a manifesté dans la poursuite de nos travaux.

Nous devons beaucoup à Monsieur G. TRUMPY , Professeur à l'Université de Lyngby. Nous voudrions qu'il accepte nos remerciements pour l'obligeance qu'il nous a témoignée et notre reconnaissance pour avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Nous prions Monsieur Ch. MAZIÈRES , Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay , de bien vouloir trouver ici l'expression de notre gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en participant à notre Jury.

Nous tenons à remercier , par l'intermédiaire de Monsieur P. POIX , Maître de Recherches au C.N.R.S. , l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie Minérale et tout particulièrement Mme F. BASILE pour son amicale collaboration.

Nous voudrions également souligner l'aide efficace que nous ont apportée les chercheurs du Laboratoire de Lyngby et tout spécialement MM. E. BOTH et P. OSTERGAARD.

Mme KAPLAN et Mme MORIN se sont chargées de l'impression de ce travail , nous les en remercions vivement.

INTRODUCTION

L'étude des semi-métalliques , c'est-à-dire des alliages obtenus à partir d'un métal de transition et d'un élément non métallique au moins dicovalent , constitue l'un des buts de recherche du laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay dirigé par Monsieur le Professeur A. MICHEL.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons entrepris lors d'un diplôme d'études supérieures l'étude du diagramme Fe-Sn . Ces travaux très limités avaient montré la nécessité :

1°/ de revoir la question des structures dans la région voisine de 40 % at. d'étain,

2°/ de préciser le comportement de Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 , Fe_3Sn_2 ferromagnétiques et de FeSn probablement antiferromagnétique.

L'expansion prise ces dernières années par la technique de l'effet Mossbauër renforçait encore l'intérêt de l'étude du diagramme Fe-Sn. En effet , les noyaux de fer et d'étain comptent parmi les rares éléments montrant facilement une absorption résonnante. Les alliages Fe-Sn constituent un matériau idéal pour une étude par cette technique.

Les renseignements obtenus par la diffraction des neutrons , confrontés avec les autres résultats , ont pu préciser les connaissances de l'ordre magnétique.

Nous avons complété l'étude des phases binaires Fe-Sn , par l'étude des ternaires $(\text{Fe}_x \text{M}_{1-x})\text{Sn}_y$ où M = Co ou Ni, c'est ce qui explique l'étude d'un certain nombre de composés Ni-Sn et Co-Sn.

Après avoir rappelé dans le premier chapitre les données bibliographiques sur les diagrammes Fe-Sn , Ni-Sn , Co-Sn et présenté un bref résumé concernant les alliages Fe-Ni désordonnés, nous décrirons nos techniques expérimentales . Nous exposerons et interpréterons dans le deuxième chapitre les résultats sur les phases de teneur en étain inférieure à 25 % . Le troisième chapitre sera consacré aux phases stables en-dessous de 500°C. Dans le quatrième chapitre , nous examinerons

les phases stables au-dessus de 500°C . Disposant alors d'un ensemble de résultats sur les propriétés magnétiques des phases Fe-Sn , nous essayerons de mettre rapidement en évidence l'évolution d'un certain nombre de ces propriétés en fonction de la teneur en étain avant de présenter les conclusions générales.

...

CHAPITRE I

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES ET

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Les diagrammes Fe-Sn , Co-Sn , Ni-Sn , ont fait l'objet de multiples travaux depuis de nombreuses années . Les méthodes de préparation des différentes phases de ces trois systèmes sont fort variées : la plupart des auteurs ont utilisé la fusion suivie d'un recuit de quelques heures à différentes températures (1 à 7). Les phases CoSn et CoSn₂ ont également été préparées par distillation d'amalgames (8 à 10). Quant aux phases Ni₃Sn₂ et Ni₄Sn₃ un certain nombre de chercheurs les obtiennent par électrolyse de bains de chlorures du métal de transition et d'étain (11 à 14). Nous avons signalé (15) la possibilité d'obtenir les phases Fe₃Sn₂ , FeSn et FeSn₂ , par calcination de sulfates de fer et d'étain , suivie d'une réduction par l'hydrogène . Cependant , le plus souvent c'est la diffusion à l'état solide qui a été utilisée.

A/ Diagramme Fe-Sn

Le fer et l'étain forment une solution solide α Fe-Sn et cinq composés définis FeSn , FeSn₂ , Fe₃Sn , Fe₃Sn₂ et Fe₅Sn₃ (ou γ FeSn). Il ressort des résultats de Ehret et Westgren (16) que la solubilité de l'étain dans le fer atteint 9% at. à 900°C. Ces deux auteurs ainsi que Arajs , Chessin , Dunmyre (17) ont mis en évidence un accroissement linéaire du paramètre cristallin du fer cubique centré en fonction du taux de substitution d'étain.

Fallot (18) et plus récemment Aldred (19) ont montré que le moment par atome de fer augmente jusqu'à $2,30 \mu_B$ pour un taux atomique d'étain de 6,25% et jusqu'à $2,33$ pour 7,8 % . Cet accroissement du moment ferromagnétique est confirmé par des mesures de susceptibilité paramagnétique pour de faibles teneurs en étain , le moment μ_p

...

varie de $3,15_1 \mu_B$ par atome de fer pour 1,33% at. d'étain à $3,168 \mu_B$ pour 2,14 % at. Sn (17).

Le point de Curie du fer n'est que très faiblement affecté par addition d'étain. Néel a noté un abaissement de 3°C à 6% at. Sn (20). Wertheim et ses collaborateurs (21) dans une étude par effet Mossbauër de différents termes de la solution solide expriment le champ interne du fer en fonction de ses premiers et deuxièmes voisins.

Néel a montré que la phase Fe_3Sn cristallise dans le système hexagonal $D0_{19}$. D'après cet auteur, la phase Fe_3Sn_2 est monoclinique, mais le groupe d'espace n'a pu être déterminé (22). Nous avons mentionné lors de notre D.E.S., le ferromagnétisme de ces deux phases; récemment Ichiba, Sakai et Negita, ont mis en évidence sur la phase Fe_3Sn_2 un champ interne sur le fer de 196 Koe (23) et un champ interne sur l'étain de 38 Koe. FeSn appartient au groupe hexagonal B 35. Au cours de notre travail, nous avons pris connaissance des recherches de Yamamoto d'une part (24) et Yamaguchi d'autre part (25). Les premiers donnent une susceptibilité à 20°C de $8.750.10^{-6}$ uemcgs/at. de fer et un moment paramagnétique de $4\mu_B$ /at.fer. Les seconds indiquent une température de Néel de 100°C , une température de Curie paramagnétique de -180°K et un moment de $4,5\mu_B$ avec une susceptibilité de $10.000.10^{-6}$ uemcgs/at. fer à 20°C : leur étude aux neutrons montre une alternance antiferromagnétique de plans où les spins sont tous parallèles. Le moment du fer est de $1,55 \mu_B$.

La phase FeSn_2 est du type C 16 tétragonal, mais quelques divergences sont à noter entre les auteurs sur la valeur des paramètres cristallins (22-26-29-36-37).

Le composé FeSn_2 est antiferromagnétique $\theta_N = 380^\circ\text{K}$, $\mu = 3,36 \mu_B$ /at. fer, $\theta_C = -230^\circ\text{K}$ (26). L'effet Mossbauër met en évidence un champ interne du fer de 115 Koe à 20°C (27) de 150 Koe à -190°C avec une température de Néel de 120°C (28). La maille magnétique a été déterminée par diffraction de neutrons (29); le moment magnétique est de $1,6 \mu_B$ par atome de fer selon Friedmann et Nicholson (30).

Si l'accord sur les propriétés structurales des phases Fe_3Sn , FeSn_2 et FeSn est satisfaisant, il n'en est pas de même pour la phase Fe_5Sn_3 . Ehret et Westgren (16) ont mis en évidence, sans préciser

la composition , une phase " γ " de type NiAs aux environs de 800°C avec les paramètres suivants :

$$a = 4,179 \text{ \AA} \text{ du côté riche en fer}$$

$$c = 5,201 \text{ \AA}$$

$$a = 4,231 \text{ \AA} \text{ du côté riche en étain}$$

$$c = 5,211 \text{ \AA}$$

Ehret et Guirinsky (31) localisent ensuite cette phase obtenue vers 800°C aux environs de 40 % at.Sn mais ne donnent alors qu'une valeur des paramètres :

$$a = 4,230 \text{ \AA}$$

$$c = 5,206 \text{ \AA}$$

Nial (22) confirme l'existence d'une phase D_{6h}^4 stable de 780°C à 940°C entre 43,5 et 44% at.Sn avec :

$$a = 4,230 \text{ \AA} \text{ du côté riche en fer}$$

$$c = 5,208 \text{ \AA}$$

$$a = 4,233 \text{ \AA} \text{ du côté riche en étain}$$

$$c = 5,213 \text{ \AA}$$

Asanuma (32) apporte les premiers résultats magnétiques :

Par fusion , recuit et trempe de 850°C , il obtient à 43,5 % at.Sn une phase B 8 de paramètres : $a = 4,216 \text{ \AA}$ $c = 5,244 \text{ \AA}$.

L'échantillon contient cependant un peu d'étain libre. Le moment magnétique par atome de fer est de $1,8 \mu_B$, le point de Curie de 403°C. Très récemment Yamamoto (24) confirme l'existence d'une phase B 8 déjà mise en évidence à 38%at.Sn (15) de formule Fe_5Sn_3 , stable entre 760°C et 850°C. Cette phase B 8 2 trempée d'une température inférieure à 830°C a un point de Curie de 280°C avec les paramètres suivants :

$$a = 4,203 \text{ \AA}$$

$$c = 5,217 \text{ \AA}$$

Un recuit à plus haute température fait monter le point de Curie à 330°C. Le spectre Mossbauër effectué à 79°K sur un produit trempé de 850°C met en évidence 3 champs internes sur le fer : -187 KG , -247 KG , -208 KG.

La figure 1 d'après Hansen et Anderko (33) précise les domaines d'existence des différentes phases .

...

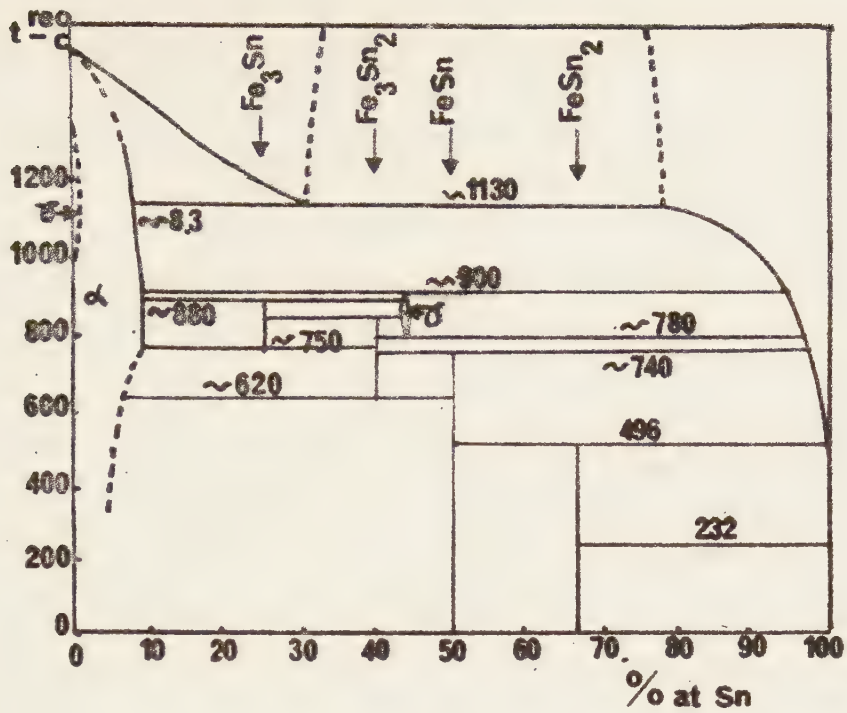


FIG I-1-

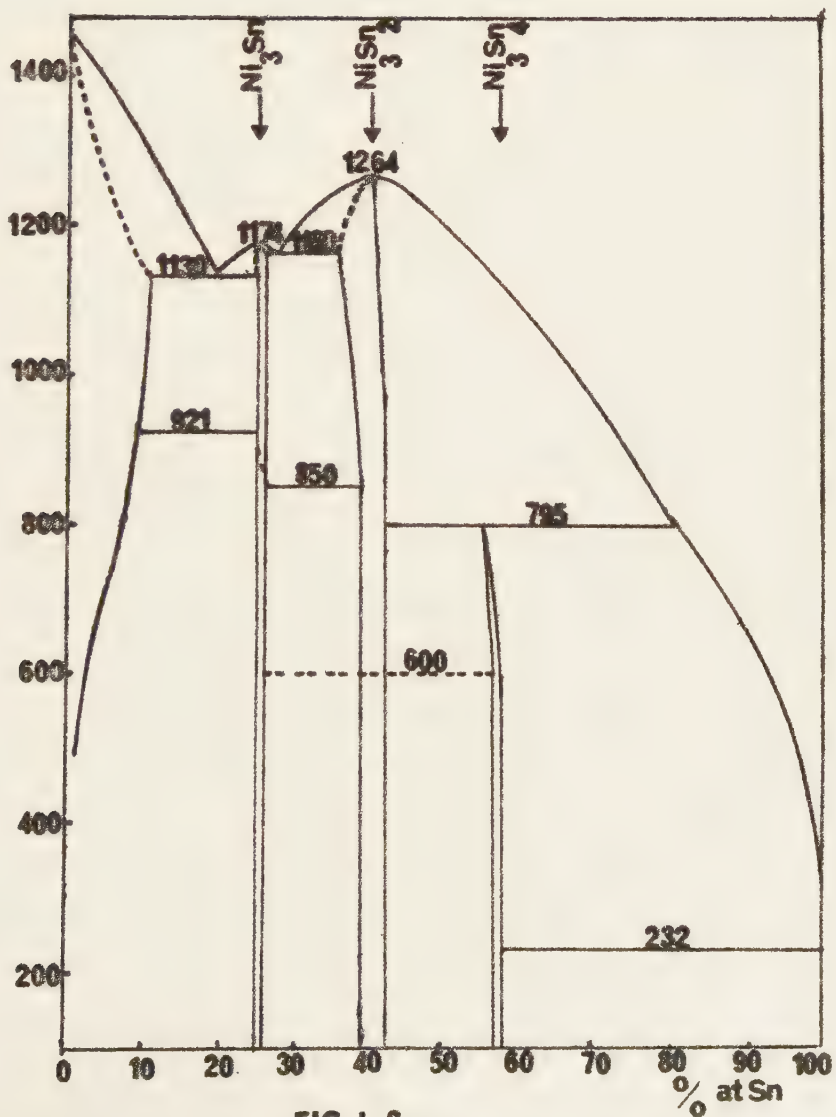


FIG I-2-

B/ Diagramme Ni-Sn

D'après les différents auteurs , le diagramme d'équilibre présente une solution solide et trois composés définis , connus et identifiés : solution solide Ni-Sn (6-40-41) , Ni_3Sn (10-22-42-43-44) , Ni_3Sn_2 (6-10-22-23) et Ni_4Sn_3 (10-45) - (fig. I-2) - (33).

Les changements de structure à haute température de Ni_3Sn et Ni_3Sn_2 restent encore obscurs (6-42-44). La phase Ni_3Sn , stable de l'ambiante à 850°C du côté riche en étain et de l'ambiante à 920°C du côté riche en nickel, est isomorphe de Fe_3Sn et cristallise dans le système D_{019} .

Le domaine d'existence de la phase Ni_3Sn_2 lacunaire du type B 8 s'étend à 1160°C de 36 à 40,5 % at., à 500°C de 38,6 à 42,1 % (43). Nial (22) signale que ces limites seraient à 1000°C de 38,4 et 42,5% ; à 600°C 39,4 et 42,9% et donne les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 4,145 \text{ \AA} && \text{du côté riche en nickel} \\ c &= 5,213 \text{ \AA} \\ a &= 4,048 \text{ \AA} && \text{du côté riche en étain} \\ c &= 5,123 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Par refroidissement lent d'échantillons recuits à 1000°C (22) , il apparaît au-dessous de 600°C une surstructure de paramètres

$$a = 4 \times 4,117 \text{ \AA} \quad c = 5,188 \text{ \AA}$$

A 54% d'étain, existe une phase Ni_4Sn_3 (δ) monoclinique dont l'organisation cristalline s'apparente à celle de la forme B 35. Une évolution progressive des caractéristiques cristallographiques de la forme δ en fonction du pourcentage d'étain entraîne l'apparition de la forme δ' monoclinique à 57% at. d'étain (45-10).

Quelques mesures magnétiques ont été menées par Marian (34), mais c'est W. Michel (35) qui a apporté le plus grand nombre de résultats. Ni_3Sn montre une discontinuité dans les valeurs des susceptibilités à 75°K, puis, suit une loi du type $\chi = 8,1 \cdot 10^{-10} \text{ T} - 0,0450 \cdot 10^{-6} + 167;10^{-6}/\text{T}$ jusqu'à 350°K ; au-delà de 350°K , χ augmente avec T. Ni_3Sn_2 est paramagnétique variable avec la température : au-dessus de 600°C , ce composé obéit à la loi $\chi = 0,214 \cdot 10^{-6} + \frac{21}{\text{T}} \cdot 10^{-6}$.

...

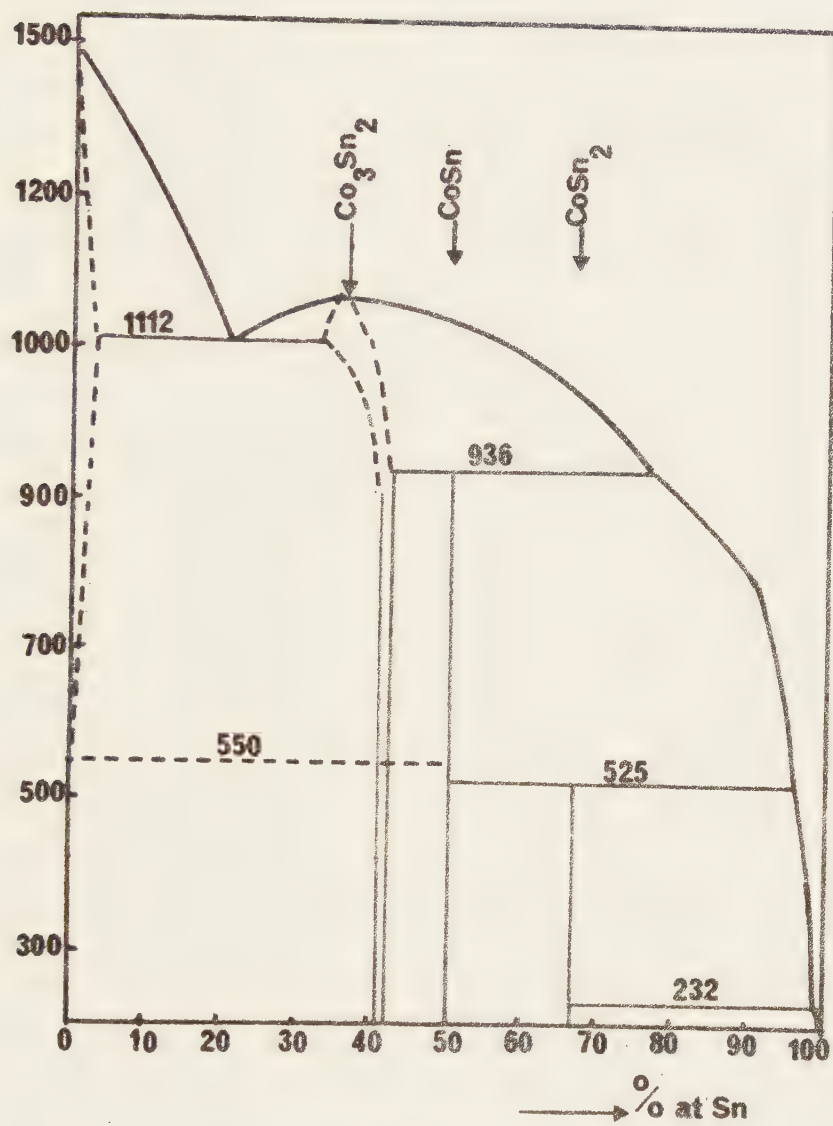


FIG I _3_

C/ Diagramme Co-Sn

Le diagramme d'équilibre (fig. I-3) publié par Hansen , est basé principalement sur les travaux de Nial (22), qui a mis en évidence toutes les phases existantes, en a précisé les limites, déterminé les structures et calculé les paramètres. Trois composés définis et une solution solide ont été mis en évidence : α Co-Sn (22-39-46-47) , Co_3Sn_2 , CoSn et CoSn_2 (22).

Une phase lacunaire du type B 8 se forme de 41 à 42% at. : ses paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 4,116 \text{ \AA} && \text{du côté riche en cobalt} \\ c &= 5,177 \text{ \AA} \\ a &= 4,096 \text{ \AA} && \text{du côté riche en étain} \\ c &= 5,161 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le refroidissement lent d'un échantillon Co_3Sn_2 laisse voir au-dessous de 550°C une surstructure de paramètres

$$a = 4 \times 4,089 \text{ \AA} \quad c = 5,198 \text{ \AA}$$

CoSn et CoSn_2 sont isomorphes de FeSn et FeSn_2 et cristallisent dans le système hexagonal B 35 et C 16 tétragonal (22-36).

Co_3Sn_2 est paramagnétique faible et obéit à la loi de Curie-Weiss au-dessus de 600°C avec un moment effectif de $4 \pm 0,4 \mu_B$ et une température de Curie asymptotique de -1450°K (35-48-49). La susceptibilité de CoSn et CoSn_2 augmente légèrement avec la température (26-35).

D/ Alliages Fe-Ni désordonnés

Le diagramme Fe-Ni a été l'objet de très nombreuses recherches. En raison du grand intérêt de ses propriétés magnétiques , la région du diagramme riche en nickel a été largement étudiée (33) . La particularité la plus remarquable est qu'au-dessus de 910°C , la solubilité du fer dans le nickel est complète.

L'addition du nickel abaisse le point de transformation $\text{Fe}\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}\delta$ de telle sorte qu'à 400°C , la solubilité du fer dans le nickel n'atteint plus que 32% at. , la solubilité du nickel dans le fer α est alors de 7% at.

Des mesures de paramètres par Jette et Foote (50) , Bradley, Jay et Taylor (51) , Owen et Yates (52) et plus récemment Wakelin et

Yates (53) ont montré que la substitution du nickel par le fer augmentait le paramètre cristallin du nickel. La substitution du fer par le nickel augmente le paramètre du fer.

L'analyse thermomagnétique d'alliages Fe-Ni désordonnés révèle une augmentation du point de Curie du nickel par substitution du nickel par le fer jusqu'à 612°C pour 32% at. - 36% at. de fer. Au-delà, le point de Curie diminue jusqu'à 400°C pour 60% at. Fe. Le moment magnétique par atome de métal croît jusqu'à 1,85 μ_B pour 60 % at. de fer. Le moment du fer augmente légèrement par addition du nickel (54).

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A/ Préparation des échantillons MSn MM'Sn

Nous avons pu préparer un certain nombre de composés binaires par électrolyse sur cathode de mercure ou par réduction d'oxydes, mais le mode de préparation essentiel a été la diffusion à l'état solide. Nous n'avons pas utilisé la méthode de fusion car elle ne conduit pas à des produits homogènes dans le cas des alliages Sn-métal de transition : la différence des points de fusion est trop importante.

1°/ Electrolyse

Nous avons déposé le métal : Fer ou Cobalt, sur un amalgame d'étain. S'il est difficile d'obtenir l'amalgame en mélangeant de l'étain en poudre au mercure à température ordinaire, il est par contre très facile de l'obtenir en chauffant jusqu'à 230°C de l'étain en grenaille qui est ensuite mélangé au mercure. L'amalgame formé est homogène et comme aucune perte d'étain ne peut se produire à cette température, il contient exactement le poids d'étain pesé initialement. Cet amalgame sert de cathode dans l'électrolyse des solutions de sulfate ferreux et cobalteux. L'anode est en platine. La conductibilité peut être améliorée par quelques gouttes de H_2SO_4 . Un léger dépôt d'oxyde de métal à l'anode peut être éliminé par addition d'hydrazine en fin d'électrolyse. Après dépôt du métal sur l'amalgame, le mercure est distillé sous vide vers 200°C.

Nous avons obtenu par cette méthode les phases CoSn, CoSn₂, FeSn, FeSn₂.

2°/ Réduction d'oxydes

L'évaporation, suivie d'une calcination à 700°C de solutions aqueuses, de sulfate d'étain et de sulfate de métal conduit à un mélange d'oxydes Fe_2O_3 et SnO_2 ou CoO , Co_3O_4 et SnO_2 . La réduction de ces mélanges par l'hydrogène pendant 24 h. conduit à la formation des phases semi-métalliques correspondant aux proportions d'étain et de métal mis en oeuvre. Cette méthode nous a permis d'obtenir après réduction des oxydes à 450°C, les phases FeSn , FeSn_2 , CoSn et CoSn_2 . Après une réduction à 700°C, nous avons pu préparer la phase Fe_3Sn_2 .

Ces deux méthodes ont l'avantage d'être rapides mais elles doivent être suivies d'une analyse chimique. Ce ne serait là qu'un inconvénient mineur, ce qui est plus grave, c'est qu'il peut subsister une quantité inconnue de métal ferromagnétique Fe ou Co gênante pour l'étude magnétique. C'est pourquoi, nous avons préféré la diffusion à l'état solide.

3°/ Diffusion à l'état solide

Des quantités connues d'étain et de métal de transition pulvérisés sont homogénéisés au mortier d'agate. L'étain est de pureté 3 N, les métaux de transition sont 3 N et proviennent de la Société Light. Les mélanges, scellés sous vide en ampoule de silice, sont recuits à différentes températures comprises entre 300°C et 1100°C et trempés à l'eau lorsque les phases sont métastables à température ordinaire.

Bien que les températures de fusion de l'étain et des métaux de transition soient très différentes, nous n'avons jamais observé de fusion de l'étain. L'étain réagit avec son partenaire avant la fusion. Cependant, dans le cas des alliages Co-Sn, nous avons dû, lorsque nous voulions étudier les phases à une température supérieure à 700°C opérer un recuit préalable à 450°C; en effet, lorsque les produits sont directement portés à 700°C, il y a réaction entre le cobalt et la silice. Ces réactions n'ont pas lieu quand un composé semi-métallique est déjà formé. Nous mentionnerons au cours du texte les temps de recuits particuliers à chaque phase.

Cette méthode de préparation a l'intérêt de ne nécessiter aucun moyen chimique de contrôle puisqu'il est possible de s'assurer que les parois du tube ne portent aucune trace de produit sublimé ou vaporisé.

Les composés binaires ou ternaires, ont pu être synthétisés pour toutes les concentrations désirées par cette méthode de diffusion.

B/ Technique de mesure

1°/ Diffraction des rayons X

a/ Appareillage

Nous avons mis en oeuvre les méthodes classiques maintes fois décrites ; nous ne donnerons donc que quelques brèves indications. Les diagrammes sur film ont été obtenus sur un dictyobloc de la C.G.R. équipé d'un monochromateur à cristal courbe et d'une chambre à focalisation Seeman-Bohlin. Le rayonnement utilisé a été le rayonnement $K\alpha$ du cobalt $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$. Nous avons eu recours pour les échantillons en poudre au montage direct et pour les échantillons massifs au montage "en retour".

Nous avons par cette méthode photographique :

- vérifié les structures des phases signalées
- déterminé les limites de ces phases
- mis en évidence éventuellement l'apparition d'une surstructure
- mesuré les paramètres cristallins des phases.

Pour cette mesure, nous avons utilisé un étalon interne de germanium. Les mesures des distances entre les raies du germanium et celles de l'échantillon ont été faites avec une règle micrométrique donnant la précision du $1/100^e$ de mm.

Les mesures d'intensités des raies de diffraction ont été obtenues avec l'ensemble de diffraction C.G.R. comprenant un monochromateur à cristal courbe entre le tube et le goniomètre et un compteur proportionnel. Nous avons ainsi :

- vérifié les paramètres de positions atomiques
- déterminé la répartition des atomes dans les diverses positions.

b/ Corrections d'intensités

— Les intensités mesurées sont de la forme :

$$I \propto F_{(h)}^2 \cdot p_{(h)} \cdot L_p(\theta) \cdot D(\theta)$$

- p est le facteur de multiplicité, il dépend des indices hkl et est connu d'après le réseau de translation et le groupe spatial.

- $L_p(\theta)$ est le facteur de Lorentz-Polarisation. Il varie avec l'angle et s'exprime sous la forme

$$1 + \frac{\cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \sin^2 2\theta} \propto \text{est}$$

l'angle de Bragg de la diffraction $K\alpha$ du cobalt par la lame de quartz du monochromateur soit $15^\circ 53'$.

- $D(\theta)$ facteur de Debye ou d'agitation thermique : est de la forme e^{-2w} w est proportionnel à $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$. L'effet de l'agitation thermique sur l'intensité diffractée est surtout sensible aux grands angles : sur nos diagrammes θ ne dépasse pas 50° , nous avons négligé en pratique ce facteur de température.

— Les facteurs de structure $F^2(h)$ sont donnés par l'expression suivante :

$$F^2 = \left[\sum_i f_i \cos 2\pi(hx + ky + lz) \right]^2 + \left[\sum_i f_i \sin 2\pi(hx + ky + lz) \right]^2$$

- f_i est ici le facteur de diffusion de l'atome i soit :

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

- f_0 varie avec l'angle, est caractéristique de l'atome diffusant (55) ;
- $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont des corrections de diffusion qui apparaissent lorsque la fréquence du rayonnement incident s'approche de celle de la discontinuité d'absorption χ_k de l'atome (56);

— Lorsque la structure présente des écarts de composition d'origine lacunaire, chaque position équivalente peut être affectée d'un facteur pondéral inférieur à 1 correspondant au nombre d'atomes existant réellement dans ces positions. S'il s'agit de substitution, le facteur de diffusion de l'atome substitué doit être corrigé dans le rapport de la substitution du facteur de diffusion de l'atome substituant.

La solution répondant au problème posé par la répartition atomique est déterminée par l'écart minimum entre intensités calculées et intensités observées en définissant le facteur de reliabilité R .

$$R = \frac{\sum |KI_0 - I_c|}{\sum KI_0}$$

K est le facteur de mise à l'échelle $K = \frac{\sum I_0}{\sum I_c}$

Avant toute mesure d'intensité sur des phases montrant un écart à la stœchiométrie, il est indispensable de déterminer l'origine de l'écart. Les mesures de densité permettent de lever l'indétermination.

2°/ Mesure de densité

Les mesures de densité sont faites à l'aide d'un pycnomètre à thermomètre sur des poudres les plus fines possibles à température ambiante. L'eau distillée et bouillie, sert de liquide de référence, une goutte de teepol permet d'améliorer le pouvoir mouillant de l'eau sans en changer sa densité.

L'erreur due à la pesée est négligeable devant l'erreur résultant du dégazage, du mouillage et de la finesse de la poudre. Le résultat est toujours obtenu par défaut.

3°/ Mesure des points de Curie ferromagnétiques

L'échantillon à étudier, soumis à une force magnétique horizontale est suspendu à une tige de quartz, reliée à un transformateur différentiel. L'évolution de la force magnétique est enregistrée sur la seconde voie de l'enregistreur. La force magnétique est créée par un aimant permanent, donnant un champ d'environ 1000 oersteds. La température de l'échantillon peut varier de - 180°C à l'ambiante, soit de l'ambiante à 900°C.

L'erreur sur la valeur du point de Curie est surtout due d'un côté à l'inertie du four ou du cryostat, d'un autre côté à la détermination graphique de la température. La précision obtenue sur des mesures courantes est de $\pm 3^\circ\text{C}$. Cependant, selon la stabilité des produits, elle peut diminuer légèrement. Les erreurs seront spécifiées pour chaque échantillon.

Nous avons par analyse thermomagnétique

- déterminé les points de Curie,
- trouvé les limites des phases ferromagnétiques,
- mis en évidence les transformations éventuelles des phases ferromagnétiques en fonction de la température,
- contrôlé le degré d'avancement des réactions FeSn ou NiSn .

...

4°/ Mesure de saturation absolue

La mesure d'aimantation à saturation mise au point dans le laboratoire est dérivée de la méthode Weiss-Forrer.

Les mesures sont faites avec un champ de 13000 gauss à des températures variant depuis l'ambiante jusqu'à - 180°C. L'extrapolation des déviations mesurées sur un galvanomètre balistique à $T = 0$ permet d'obtenir la déviation à saturation d . Si d_0 est la déviation de l'étalon, p_0 son moment atomique, M_0 sa masse atomique, le moment atomique p de A allié à B se déduit des valeurs par l'expression :

$$p = p_0 \frac{d}{d_0} \frac{P_0}{P} \frac{M}{M_0} \frac{x M_A + (100 - x) M_B}{x M_A}$$

où P_0 est le poids de l'étalon ,
 P le poids de l'échantillon AB,
 M_A masse atomique de A
 M_B masse atomique de B

5°/ Mesure des susceptibilités magnétiques d'échantillons paramagnétiques

a/ Principe et appareillage

L'ensemble de mesure se compose d'une balance du type Monopan à laquelle est suspendu l'échantillon à étudier en ampoule de silice scellée sous vide. L'échantillon placé dans l'entrefer de l'électroaimant est soumis à un champ magnétique non uniforme $\vec{H} \frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$. L'équilibre de la balance est réalisé de façon que l'échantillon occupe une position où $H \frac{\partial H}{\partial x}$ est maximum. Après application du champ, l'équilibre est maintenu par addition de poids sur le plateau de la balance. Le champ est au maximum de 6300 gauss. Un four logé dans l'entrefer de l'électroaimant permet d'étudier les susceptibilités de l'ambiante à 1100°C.

La force exercée sur l'échantillon est donnée par la formule

$$F = k. H \frac{\partial H}{\partial x} \chi_{\text{mol}} \frac{P}{M}$$

où P est le poids de produit utilisé ,
 M sa masse moléculaire ,

La valeur de la susceptibilité atomique χ_{at} est obtenue par référence à un étalon de pyrophosphate de manganèse placé dans les mêmes conditions.

$$F_o = k \cdot H \frac{\partial H}{\partial x} \chi_o \frac{P_o}{M_o}$$

d'où $\chi_{at} = k' \frac{M}{P_n}$ n nombre d'atomes porteurs

b/ Précision des mesures

Les résultats doivent être corrigés de la contribution du porte-échantillon.

Les mesures faites sur un tube vide permettent d'atteindre la force réelle :

$$F_{réelle} = F_{mesurée} + F_{porte-échantillon}$$

Les susceptibilités obtenues pour les différents alliages sont rapportées à un atome porteur de moment. Il est bien évident qu'il faudrait faire intervenir les susceptibilités diamagnétiques des éléments engagés dans l'alliage. Les corrections de diamagnétisme sont de l'ordre de -20.10^{-6} uemcgs par atome dans le cas de l'étain et de -15.10^{-6} uemcgs par atome dans le cas des trois métaux de transition. Les courbes $1/\chi = f(t)$ obtenues dans le domaine paramagnétique variable, se sont révélées être linéaires. Il semble donc que le paramagnétisme des électrons de conduction (paramagnétisme de Pauli) compense approximativement le diamagnétisme des éléments de l'alliage. En conséquence, nous n'avons jamais fait de correction de diamagnétisme sur nos résultats expérimentaux. En considérant l'erreur due à la pesée, l'erreur sur le champ, l'erreur sur la position de la substance au maximum du champ, les susceptibilités sont données avec une erreur de 2 à 3 % pour χ voisin de 200.10^{-6} uemcgs, 1 à 2% pour χ voisin de 1000.10^{-6} uemcgs. et 0,5% pour χ supérieur à 2000.10^{-6} uemcgs. Les écarts observés sur la constante de Curie et les moments efficaces seront précisés pour chaque échantillon compte tenu des écarts observés entre la susceptibilité de différents échantillons de même teneur théorique en étain.

6°/ Effet Mossbauër

L'effet Mossbauër est un phénomène d'absorption résonnante de Rayons γ par des noyaux. L'observation de cet effet nécessite de créer par l'intermédiaire d'un jeu de source et d'absorbant la résonance, puis de la détruire par effet Doppler.

Un grand nombre de noyaux montrent l'effet Mossbauër cependant les composés à base de fer d'une part, ainsi que ceux à base d'étain d'autre part, ont été plus abondamment étudiés; la section efficace Mossbauër des noyaux de fer et d'étain est en effet très grande. Les alliages Fe-Sn sont tout particulièrement recommandés pour cette étude. De surcroît, l'existence de composés définis ferromagnétiques renforçait l'intérêt de ces mesures.

Par effet Mossbauër, il est possible d'atteindre trois types d'interaction :

- L'interaction électrostatique entre les charges du noyau et les charges des électrons, qui entraîne un déplacement des niveaux nucléaires. C'est le déplacement isomérique (δ).

- L'interaction électrique entre les charges du noyau et les charges du cristal qui produit une levée partielle de dégénérescence des niveaux nucléaires. C'est l'effet quadrupolaire (ξ).

- L'interaction d'origine magnétique entre moments magnétiques nucléaires et moments magnétiques électroniques qui produit un champ interne H_i , levant totalement la dégénérescence des niveaux nucléaires par effet Zeeman.

a/ Déplacement isomérique

Il existe une interaction électrostatique entre les charges du noyau et les électrons qui l'entourent. Seuls les électrons s ont une probabilité de présence au noyau non nulle. Toute variation de la densité d'électrons s au noyau due par exemple à un changement de la nature de la liaison entraîne une modification de l'interaction d'où un déplacement des niveaux nucléaires.

Le rayonnement γ transmis par l'absorbant traduit la différence d'énergie d'interaction coulombienne entre une source étalon et l'absorbant.

Si la densité d'électrons s de l'absorbant est différente de la densité d'électrons s de la source, l'absorption n'aura pas lieu pour une énergie égale à E_s mais pour une énergie légèrement différente E_A . Le centre de gravité du spectre obtenu est ainsi déplacé par rapport à la vitesse 0 qui correspond à l'énergie E_s d'une valeur δ donnée par l'expression suivante (57) :

$$\delta = E_A - E_s = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left[\left| \psi_{0s}^2 \right|_{\text{abs}} - \left| \psi_{0s}^2 \right|_{\text{source}} \right]$$

R : rayon nucléaire

$\frac{\Delta R}{R}$: accroissement du rayon nucléaire sous l'effet de l'excitation du noyau

$\left| \psi_{0s}^2 \right|_{\text{abs}}$: densité d'électrons s au noyau dans le cas de l'absorbant

$\left| \psi_{0s}^2 \right|_{\text{source}}$: densité d'électrons s au noyau dans le cas de la source.

b/ Couplage quadrupolaire

Lorsqu'un noyau a une densité de charge non uniforme, il possède un moment quadrupolaire Q . S'il existe un gradient de champ électrique q dans la région où se trouve le noyau, le moment quadrupolaire se couple avec ce gradient.

L'énergie d'interaction est quantifiée. Si le gradient de champ électrique possède une symétrie axiale, l'hamiltonien d'interaction s'écrit (58) :

$$\mathcal{H} = e^2 q Q \frac{3 m_I^2 - I(I+1)}{4 I (2I - 1)}$$

c/ Effet Zeeman

Lorsque les fluctuations du champ local H sont plus rapides que la fréquence de transition Zeeman, l'effet moyen du champ est nul, aucune structure hyperfine magnétique ne peut être observée, c'est le cas des composés paramagnétiques.

Dans le cas des composés ferro ferri, ou antiferromagnétiques, les spins électroniques sont très fortement couplés entre eux de telle sorte que l'énergie de retournement d'un spin est très grande. Une structure

hyperfine pourra être observée. L'effet isomérique et l'effet quadrupolaire n'interviennent que comme perturbation de la structure hyperfine magnétique.

Sous l'influence de H_i , il y a une levée de dégénérescence d'ordre $2I + 1$ des niveaux nucléaires. Le spectre transmis par l'absorbant est constitué de 6 raies (fig. 4) avec $E_2 - E_4 = -2\mu H$ et $E_1 - E_3 = -\frac{4}{3}\mu^* H$
 μ est le moment magnétique de l'état fondamental
 μ^* est le moment magnétique de l'état excité.

Les interactions quadrupolaires apparaissent comme un effet du second ordre ; trois cas sont à considérer (59)

- Gradient de champ électrique (G.C.E.) de symétrie axiale avec l'axe de symétrie parallèle à H_i

l'énergie d'un niveau s'exprime par :

$$E = -\mu \frac{H}{I} m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4}$$

si $|m_I| + 1/2$ est pair, l'énergie des niveaux est augmentée par rapport à celle qui existerait en l'absence d'effet quadrupolaire - c'est le cas des états $|3/2\rangle$ -

si $|m_I| + 1/2$ est impair, l'énergie des niveaux est diminuée - c'est le cas des niveaux $|1/2\rangle$ - (fig. I-4).

- G.C.E. de symétrie axiale avec l'axe de symétrie faisant un angle Θ avec H_i

$$E = -\mu \frac{H}{I} m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2}$$

- G.C.E. quelconque avec H le long d'un des axes

$$E = \frac{1}{2} \mu \frac{H}{I} m_I + 1/4 e^2 q Q \left[\left(\frac{1 + 4 \frac{m_I}{I} H}{e^2 q Q} \right)^2 + \frac{1}{3} D^2 \right]^{1/2}$$

D paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique.

L'effet Mossbauër a permis de montrer que le signe du champ interne est négatif, c'est-à-dire opposé au champ extérieur (60). Il est possible, par l'intermédiaire d'un champ extérieur parallèle au plan de répartition de la poudre de l'absorbant, de mettre en évidence soit l'existence de

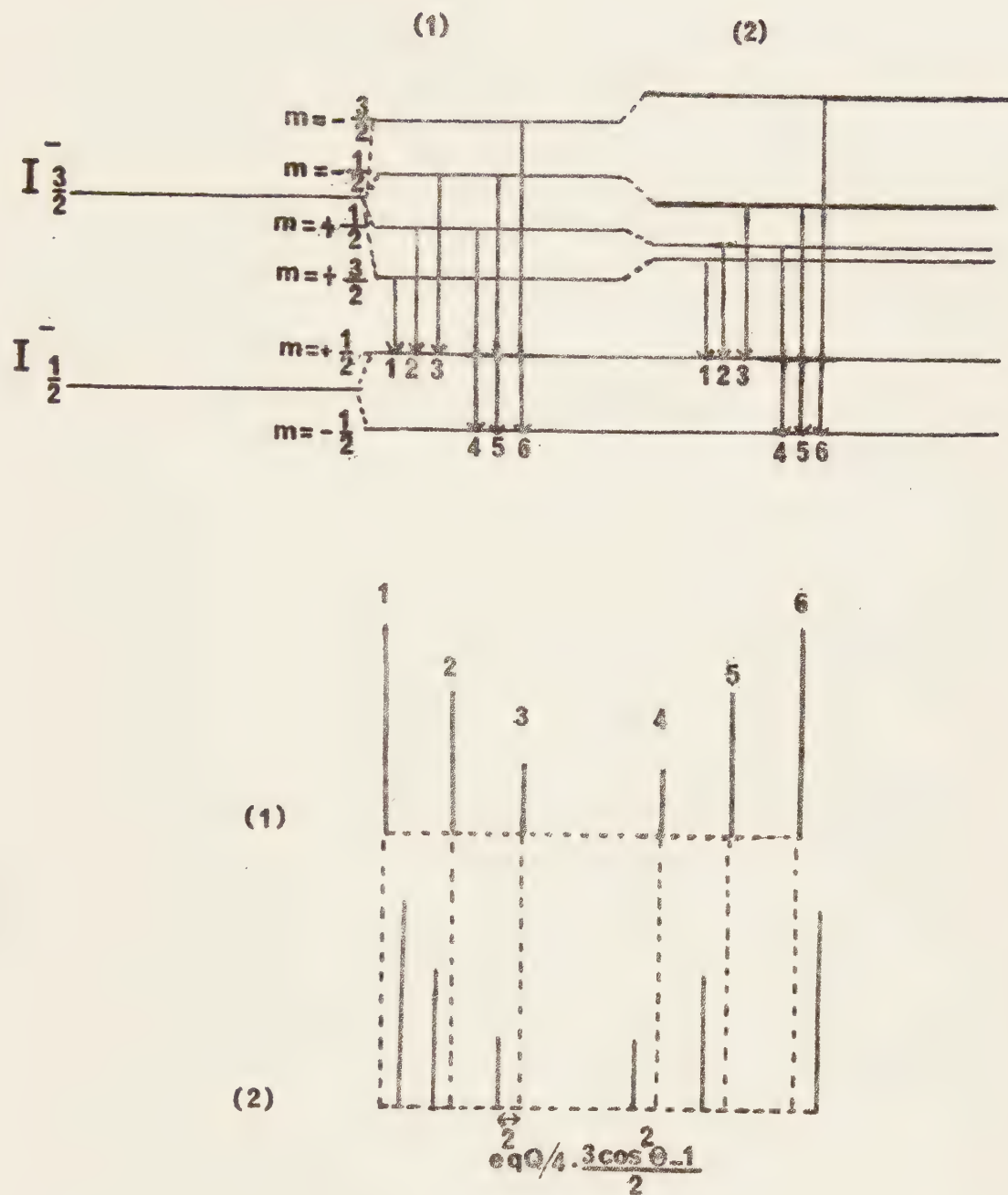


FIG 1-4- (1) interaction magnétique pure
 (2) interaction magnétique perturbée par l'effet quadrupolaire (G.C.E. uniaxe faisant un angle θ avec H)

ferromagnétisme, soit l'existence de ferrimagnétisme. L'application d'un champ magnétique extérieur à un composé ferromagnétique diminue les intervalles hyperfins ; dans le cas d'un composé ferrimagnétique, un des sous-réseaux l'emporte sur l'autre ; sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les intervalles de l'un des spectres s'élargissent tandis que ceux de l'autre diminuent.

d/ Dispositif expérimental

Les mesures par effet Mossbauër ont été réalisées au laboratoire de Physique Appliquée de l'université de LYNGBY (Danemark), dirigée par Monsieur le Professeur Trumpy.

Nous avons utilisé un spectromètre à accélération constante ; cependant, pour explorer les parties complexes de certains diagrammes, nous avons eu recours à un spectromètre à vitesse constante. Dans les deux cas, diverses sources de fer ont été mises en oeuvre : ^{57}Co , soit réparti dans l'acier inoxydable 310, soit dans le cuivre, soit dans le palladium ; quant à la source d'étain, elle est constituée de ^{119}Sn , réparti dans SnO_2 ou dans Mg_2Sn .

Les absorbants constitués par des poudres placées entre deux feuilles de mica ou de plastique, ont pu soit être refroidis soit chauffés. La largeur des raies obtenues dans le cas de la radiation 14 Kev du ^{57}Co est comprise entre 0,29 et 0,34 mm/s (Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , FeSn , FeSn_2) et 1,1 mm/s pour la radiation 24 KeV de ^{119}Sn (Fe_3Sn).

Un champ magnétique extérieur de 10 KG ou 17 KG, appliqué perpendiculairement, soit parallèlement au faisceau de rayons γ émis, a permis de déterminer le signe du champ interne.

- Spectromètre à accélération constante

L'ensemble de mesure comprend :

- Une source fixée sur la membrane d'un haut parleur qui balaye linéairement un intervalle de vitesse de $-v$ à $+v$, dont les valeurs limites peuvent être fixées.

- Un compteur $\text{Xe} - \text{CH}_4$.

- Un analyseur 512 canaux Nuclear Data permettant de collecter le nombre de photons émis par l'absorbant en fonction de la vitesse de la source.

...

— Spectromètre à vitesse constante

La source est animée d'une vitesse constante pendant un laps de temps Δt fixé. Les photons Mossbauër émis par l'absorbant, sont alors détectés par un compteur proportionnel pendant ce même temps Δt .

L'opération est reproduite pour d'autres vitesses v' , v'' ... pendant un même intervalle de temps Δt (88).

7°/ Diffraction des neutrons

Cette technique met en oeuvre un équipement important et nécessite de grandes quantités de produit aussi, l'avons-nous appliquée au seul composé FeSn, car l'effet Mossbauër avait révélé un comportement magnétique complexe.

a/ Rappels théoriques

De même que les rayons X, les neutrons interagissent avec la matière en donnant des phénomènes de diffraction ; la diffraction des rayons X résulte de l'interaction des photons X avec les électrons des couches extérieures des atomes tandis que la diffraction des neutrons est le fait des constituants nucléaires des atomes disposés aux noeuds du réseau cristallin. Du fait de l'existence de son moment, le neutron, pour une longueur d'onde voisine de celle utilisée en diffractométrie X, interagit avec les atomes porteurs de moments produisant ainsi une diffusion supplémentaire : la diffusion magnétique (61).

1/ Diffusion nucléaire

L'intensité diffractée est donnée par une relation identique à celle utilisée en diffractométrie X mais l'amplitude de la diffusion cohérente b caractéristique d'un noyau est indépendante de Θ .

$$I_{\text{théo}} = p \cdot L(\Theta) \cdot F_N^2 \cdot D(\Theta)$$

p = facteur de multiplicité

$L(\Theta)$ = facteur de Lorentz polarisation

F_N = facteur de structure nucléaire = $\sum_j b_j e^{2i\pi(hx + ky + lz)}$

$D(\Theta)$ = facteur de Debye

...

2/ Diffusion magnétique

L'expression donnant l'intensité de la diffusion magnétique est :

$$I_m = \left(\frac{e^2 \hbar}{mc^2} \right)^2 p L(\theta) F_M^2 \langle q^2 \rangle D(\theta)$$

L'expression $\left(\frac{e^2 \hbar}{mc^2} \right)^2$ est une constante de valeur $0,29.10^{-24} \text{ cm}^3 \mu_B \text{ nucléaire}$

F_M^2 est le facteur de structure magnétique

$\langle q^2 \rangle$ est le vecteur d'interaction magnétique corrigeant

la multiplicité définie par l'expression $\vec{q} = \vec{\epsilon} \wedge (\vec{\epsilon} \wedge K)$

K est le vecteur unitaire dans la direction du moment magnétique de l'atome et $\vec{\epsilon}$ le vecteur diffusion : vecteur unitaire dans la direction perpendiculaire au plan réflecteur (fig. I-15). On peut écrire $q^2 = \sin^2 \alpha$ si α est l'angle entre le moment magnétique et le vecteur diffusion $\vec{\epsilon}$.

- Calcul de q^2

- Si μ est dans le plan réflecteur $\alpha = \frac{\pi}{2}$ $\sin^2 \alpha = 1$ $q^2 = 1$
- Si μ est perpendiculaire au plan réflecteur $\alpha = 0$ $\sin^2 \alpha = 0$
 q^2 est nulle et l'intensité est nulle.
- Dans une poudre, il existe une infinité d'orientations dont les deux cas simples précédents. Il faut calculer q moyen.

D'après Shirane (62) dans le cas d'une structure hexagonale

$$1 - \langle q^2 \rangle = \langle \cos^2 \alpha \rangle = \left\{ \frac{1}{2} (h^2 + k^2 + hk) a^{*2} \sin^2 \varphi + l^2 c^{*2} \cos^2 \varphi \right\} d^2 \quad \text{où}$$

φ est l'angle entre la direction du spin et l'axe $[0001]$

- Calcul du facteur de structure magnétique

$$F_M = \sum_{(j)} \vec{S}_{(j)} e^{2\pi i (hx + ky + lz)} f_{(j)}(\sin \theta / \lambda)$$

avec $\frac{\mu}{2} = S$ μ moment magnétique de l'atome magnétique dans la structure et $f(j)$ facteur de forme de l'atome magnétique.

...

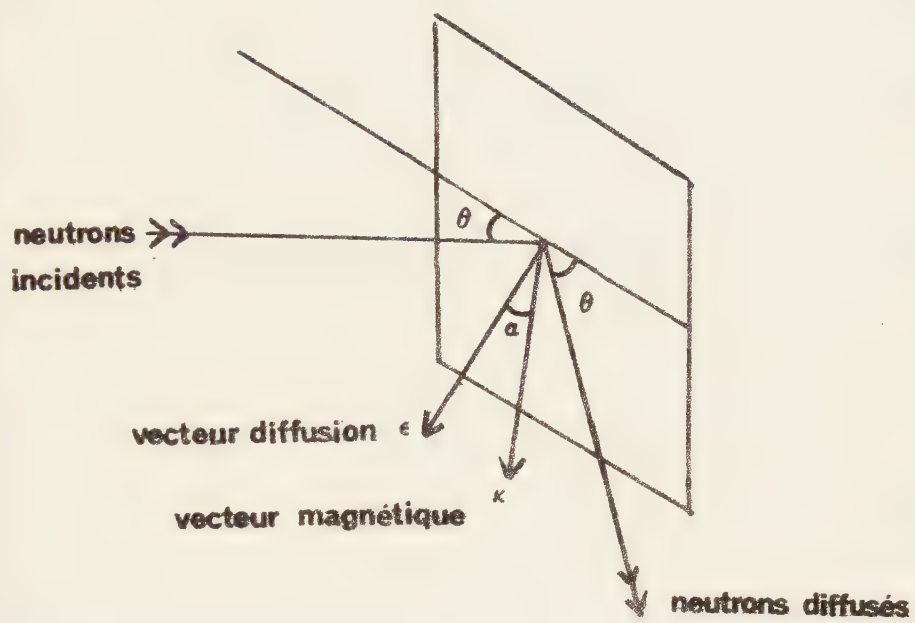


FIG 1_5_

3/ Examen des clichés et détermination des structures

La position des nouvelles raies dans le domaine antiferromagnétique par rapport au domaine paramagnétique, permet de déterminer la structure et les dimensions de la maille magnétique. L'intensité de ces nouvelles raies donne le moment magnétique μ de l'atome magnétogène.

b/ Dispositif expérimental

Le diagramme de poudre de l'échantillon FeSn a été réalisé au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. Un monochromateur de cuivre taillé selon le plan 200 isole une bande spectrale dont le maximum se situe vers $\lambda = 1,198 \text{ \AA}$. Un compteur BF_3 monitorisé permet d'obtenir le rapport entre le nombre de neutrons diffractés et le nombre de neutrons incidents tous les $1/20^\circ$ de degré Θ .

Le porte-échantillon au vanadium ne produit aucune raie parasite. Un cryostat permet de travailler soit à -180°C , soit à la température de l'hélium liquide.

...

CHAPITRE II

ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION M-Sn

où M = Fe , Co , Ni

ET DES SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION $(\frac{M}{x} \frac{M'}{1-x})_{Sn}$

où M = Fe et M' = Ni

Pour de faibles teneurs atomiques en étain, les diagrammes Fe-Sn, Co-Sn et Ni-Sn sont caractérisés par l'existence d'une solution solide de substitution métal de transition-étain ; c'est pourquoi , nous avons repris l'étude de ces solutions solides. Dans le but de préciser les propriétés des deux solutions solides Fe-Sn et Ni-Sn , nous avons substitué le fer par le nickel et le nickel par le fer et laissé le cobalt puisque la solubilité de l'étain dans le cobalt reste très limitée.

I - SOLUTION SOLIDE DE SUBSTITUTION α Fe - Sn

Après avoir étudié l'évolution du paramètre cristallin de α Fe-Sn, en fonction de la teneur atomique en étain , nous avons déterminé les points de Curie et les moments ferromagnétiques , puis complété l'étude magnétique par des mesures de champs internes sur le fer et sur l'étain. Nous avons appliqué les données recueillies à la détermination de la limite de solubilité de l'étain dans le fer en fonction de la température.

1°/ Evolution des paramètres cristallins

Des échantillons de teneur en étain comprise entre 0 et 10 % at. ont été préparés et trempés à 1070°C. L'analyse cristallographique ne révèle qu'une seule phase cubique centrée tant que la composition est inférieure à 8,5%at. . Dès 9% , l'apparition des raies de l'étain montre que les alliages sont hétérogènes.

L'évolution des paramètres cristallins mesurés à 20°C en fonction de la teneur atomique en étain est rapportée sur la figure II-1 . La loi

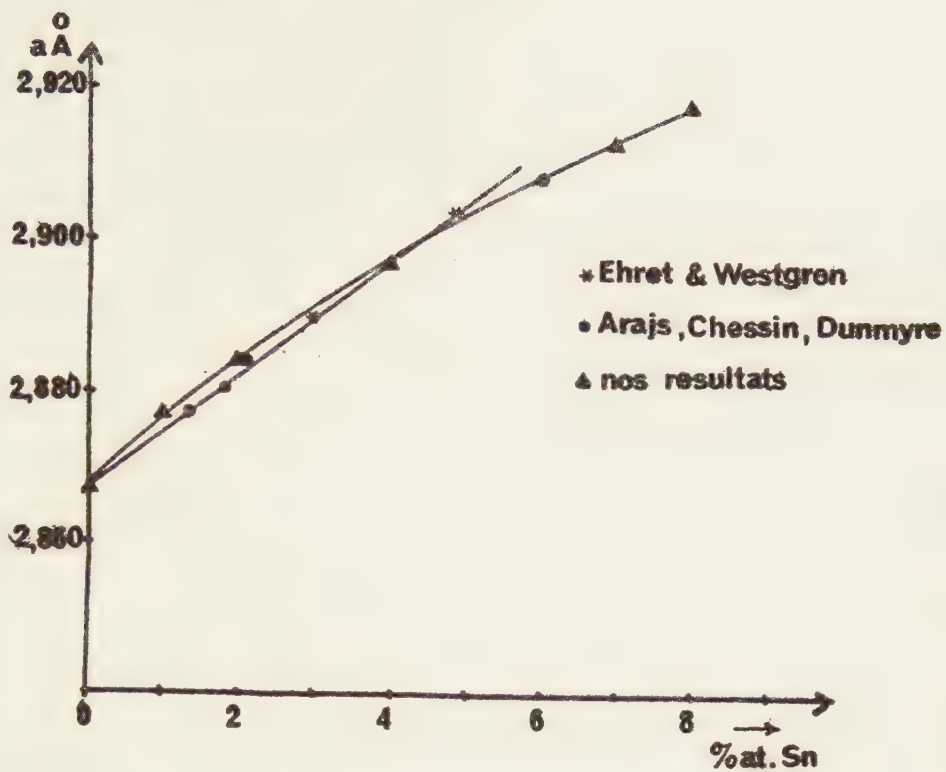


FIG II_1_

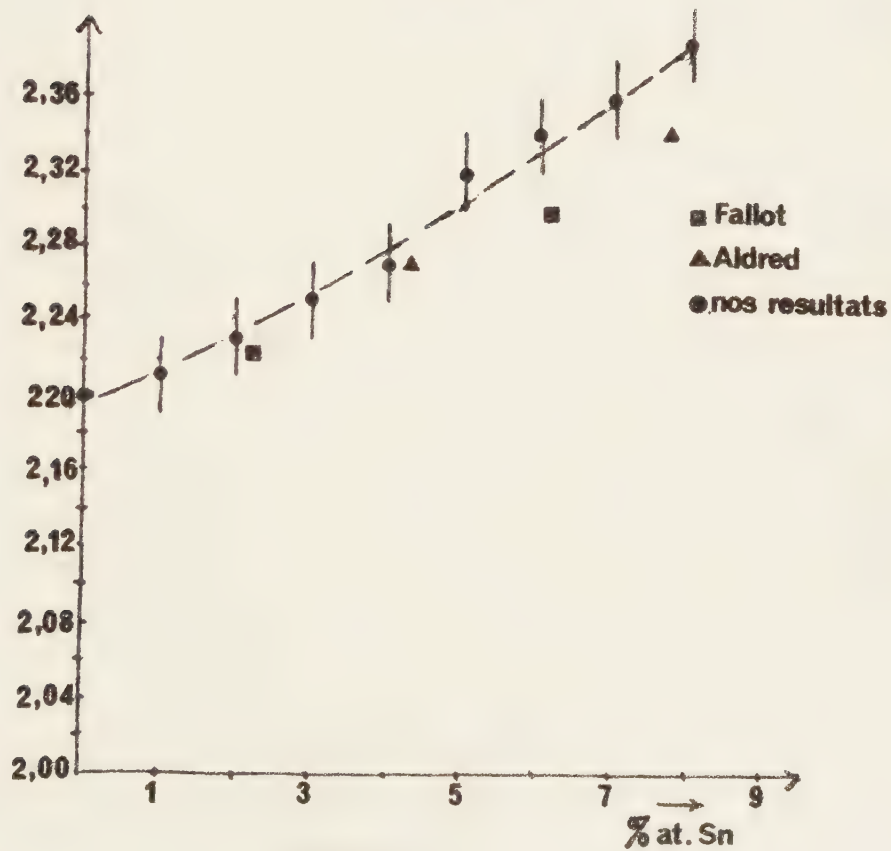


FIG II_2_

de Végard (63) relative aux solutions solides de substitution s'écrit :

$$r = (1 - x) r_1 + x r_2$$

Si x est la concentration atomique de l'élément d'adjonction, c'est-à-dire de l'étain, r , est le rayon moyen de la sphère à laquelle peut être assimilé l'atome métallique de base : $1,241 \text{ Å}$ pour le fer dans la structure cubique centrée, r_2 le rayon du substituant, en l'occurrence l'étain, soit $1,537 \text{ Å}$; dans la structure A_5 , l'étain a 4 voisins à $3,022 \text{ Å}$ et 2 voisins à $3,190 \text{ Å}$, c'est pourquoi, nous avons adopté un rayon moyen de $1,537 \text{ Å}$.

Le tableau II-1 et la figure II-1 montrent que la solution solide présente un écart positif à la loi de Végard et que cette évolution n'est pas linéaire.

% at.	0	2	4	7	8
Rayon moyen expérimental	1,241	1,248 ₃	1,254 ₅	1,261 ₀	1,264 ₁
Loi de Végard	1,241	1,246 ₈	1,252 ₇	1,261 ₆	1,264 ₆

Tableau II-1

Les corrections à la loi de Végard apportées par Friedel (63) Arajs (64) et Goldschmidt (65) ne peuvent expliquer l'écart à la linéarité.

2°/Evolution des points de Curie et des moments magnétiques

L'analyse thermomagnétique d'un échantillon de teneur atomique en étain égale à 8, trempé de 1070°C et chauffé avec une vitesse de l'ordre de $20^\circ/\text{mn}$ depuis l'ambiante jusqu'à 800°C avec retour, met en évidence un point de Curie réversible à $+760^\circ \pm 3^\circ\text{C}$. Ce résultat est le même que celui obtenu lorsque le produit a été maintenu 2 h à 800°C avant la mesure et refroidi.

Aucun revenu ne s'est manifesté et l'abaissement du point de Curie est très faible ainsi que l'avait vu Néel (20).

La figure II-2 montre un accroissement continu du moment

...

ferromagnétique de $2,20\mu_B$ à $2,39 \pm 0,02\mu_B$ par atome de fer à 8% d'étain en bon accord avec les résultats de Fallot (1), et Aldred (19). Une tendance analogue a déjà été observée dans le cas des alliages Fe-Pt et Fe-Au par Fallot (1), ainsi que dans le cas de la solution solide Fe-Sb (66). Il semblerait que cette augmentation soit liée au rayon du substituant. En effet, les substituants de petit rayon ne semblent pas modifier le moment du fer.

Nous avons tenté d'expliquer cet accroissement du moment magnétique du fer (67-68) qui peut être dû soit à une augmentation du nombre d'électrons d, non appariés, soit à une diminution du moment négatif 4 s.

Il semble que la deuxième hypothèse soit la plus fondée : Shull et Yamada (69) d'après des études par diffraction des neutrons ont montré que les électrons 4 s du fer transportent un moment négatif (antiparallèle aux électrons d) de $-0,21\mu_B$. Des expériences d'annihilation de positrons (70) ont aussi suggéré ces faits, de telle sorte que le moment de $2,20\mu_B$ par atome de fer serait composé d'une contribution de $+2,4\mu_B$ appartenant aux électrons 3 d et d'une contribution de $-0,2\mu_B$ due aux électrons 4 s (71). Il n'est pas impossible que cette dernière contribution puisse partiellement disparaître si une partie des électrons de la bande s de conduction du fer est utilisée pour une liaison Fe-Sn.

Arajs, Chessin et Dunmyre (17) ont observé un accroissement exceptionnel de la résistivité dans la solution solide Fe-Sn, ce qui peut être attribué à une disparition partielle des électrons de la bande de conduction du fer et confirmer une dépolarisation partielle des électrons 4 s du fer par l'étain.

Il faudrait ajouter que les petits atomes plus électronégatifs que les gros atomes auraient un effet écran vis-à-vis des électrons 4 s du fer, ce qui entraînerait une dépolarisation moins importante que dans le cas des gros atomes comme l'étain.

3°/ Mesure des champs internes

- Champ sur le fer

Les spectres Mossbauër sur le fer (68) sont décomposables en trois spectres de 6 raies appartenant aux atomes de fer ayant 0,1 et 2 proches voisins étain tel que Stearns et Wertheim (56) l'ont mis en

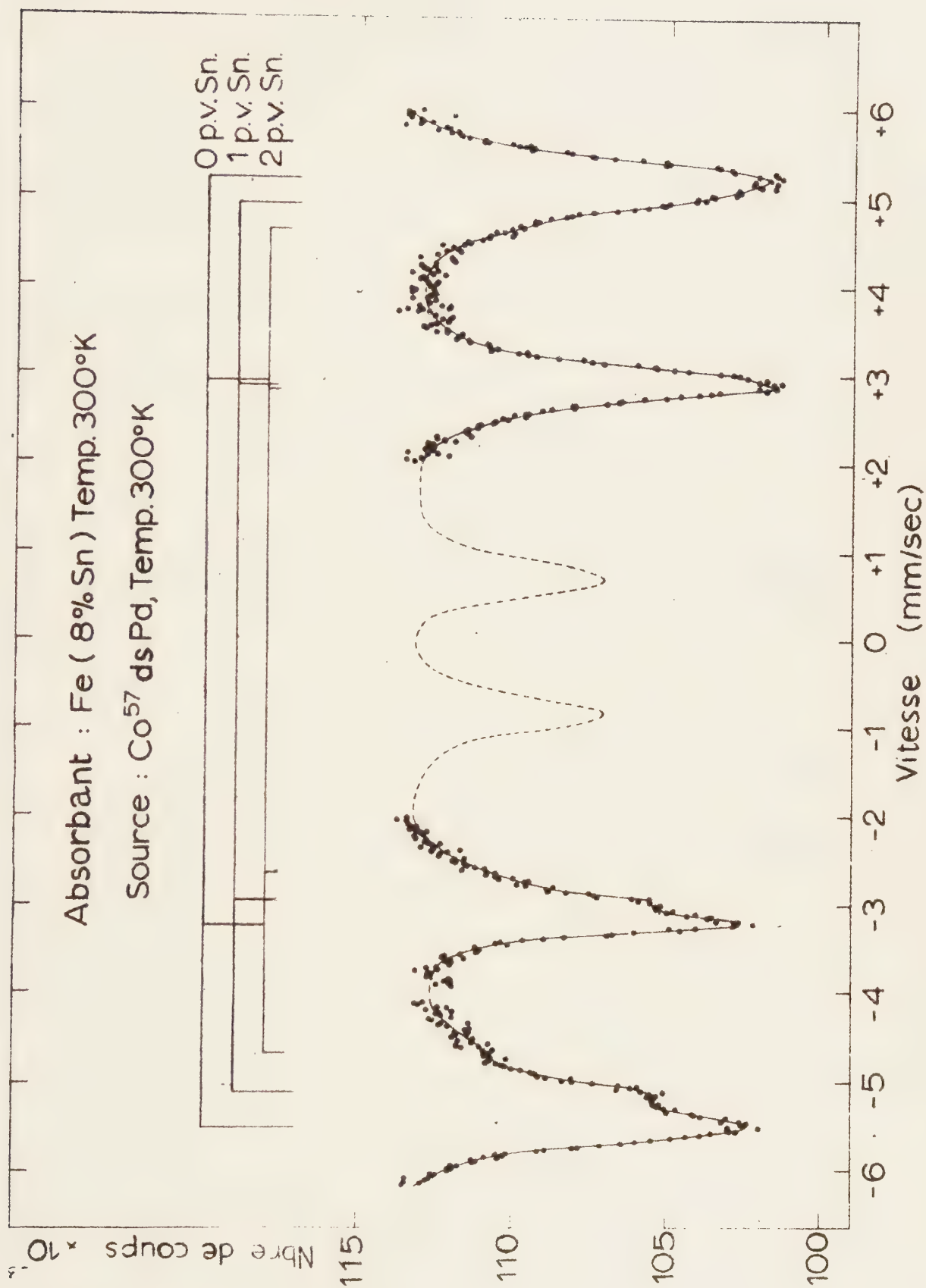


FIG II-3 -

évidence dans des solutions solides de substitution . Les résultats sont rapportés dans le tableau II-2. La figure II-3 montre le spectre obtenu pour un alliage de teneur atomique égale à 8%. Les valeurs sont en première approximation compatibles avec la formule empirique de Wertheim (56)

$$H_{(m\ n)} = H_{Fe} (1 + a n + b m) (1 + k c)$$

les paramètres a et b donnent la variation de champ due aux premiers et deuxièmes voisins étain :

$$a = - 0,0735$$

$$b = - 0,021$$

$$k = 0,063$$

n est le nombre de premiers voisins étain

m est le nombre de deuxièmes voisins étain

c est la concentration atomique en étain

Il est à remarquer que l'abondance relative des champs correspond bien à une répartition statistique des atomes d'étain et que l'apparition d'une sur-structure à 2% at. Sn comme l'avait proposé Fallot (1) est tout-à-fait exclue.

- Champ sur l'étain

Le spectre de l'étain est notablement élargi par rapport à celui de l'étain blanc , mais le champ magnétique moyen de 59 ± 4 KG à 8% at. est plus petit que le champ de 81 KG annoncé précédemment (73) (fig. II-4).

Alliage % at. Sn	voisins étain		noyau fer				noyau étain	
	nombre de premiers voisins	proportion théorique (répartition statistique)	abondance relative expérimentale %	H _{eff} KGauss	Σ Fe mm/s	Σ Fe mm/s	H _{eff} KGauss	Σ Sn mm/s
4%	0	0, 72 ₂	72	-338 ⁺ ₃	0, 03 ⁺ _{0,02}	0, 00 ⁺ _{0,02}	66 ± 6	-1, 2 ⁺ _{0,2}
	1	0, 24 ₁	24	-320 ⁺ ₃	0, 11 ⁺ _{0,03}	-0, 03 ⁺ _{0,03}		
	2	0, 03 ₅	4	-303 ⁺ ₅	0, 12 ⁺ _{0,07}	-0, 08 ⁺ _{0,07}		
8%	0	0, 51 ₃	51	-343 ⁺ ₃	0, 04 ⁺ _{0,02}	0, 01 ⁺ _{0,02}	59 ± 4	-1, 2 ⁺ _{0,1}
	1	0, 35 ₇	36	-321 ⁺ ₃	0, 13 ⁺ _{0,03}	-0, 02 ⁺ _{0,03}		
	2	0, 10 ₉	11	-298 ⁺ ₅	0, 20 ⁺ _{0,07}	-0, 03 ⁺ _{0,07}		

Tableau II - 2

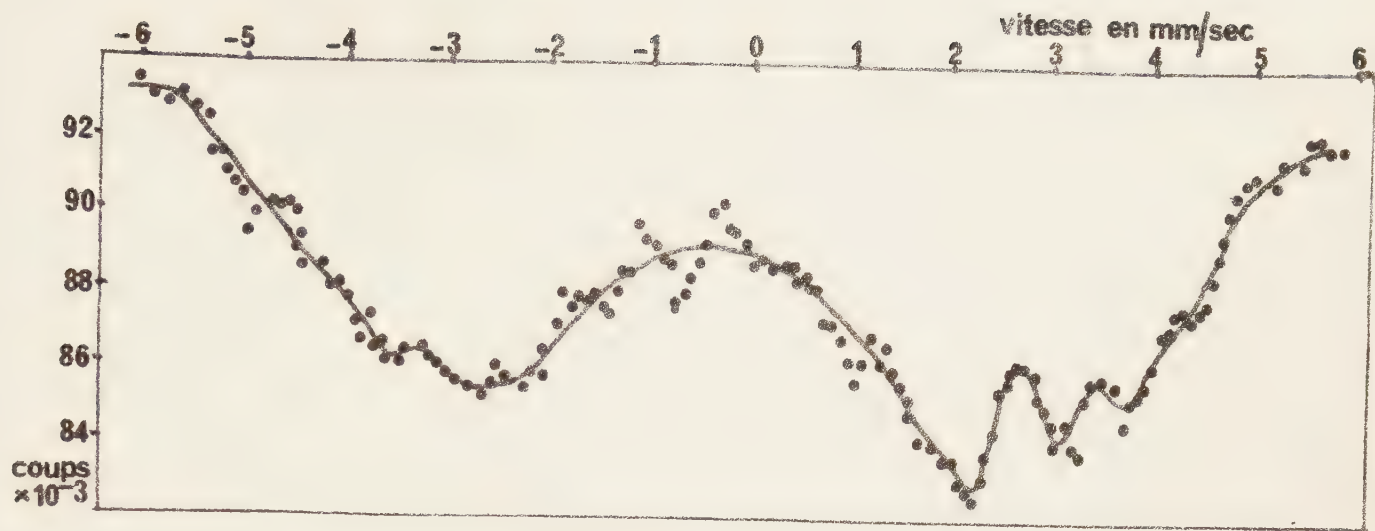


Fig II-4-

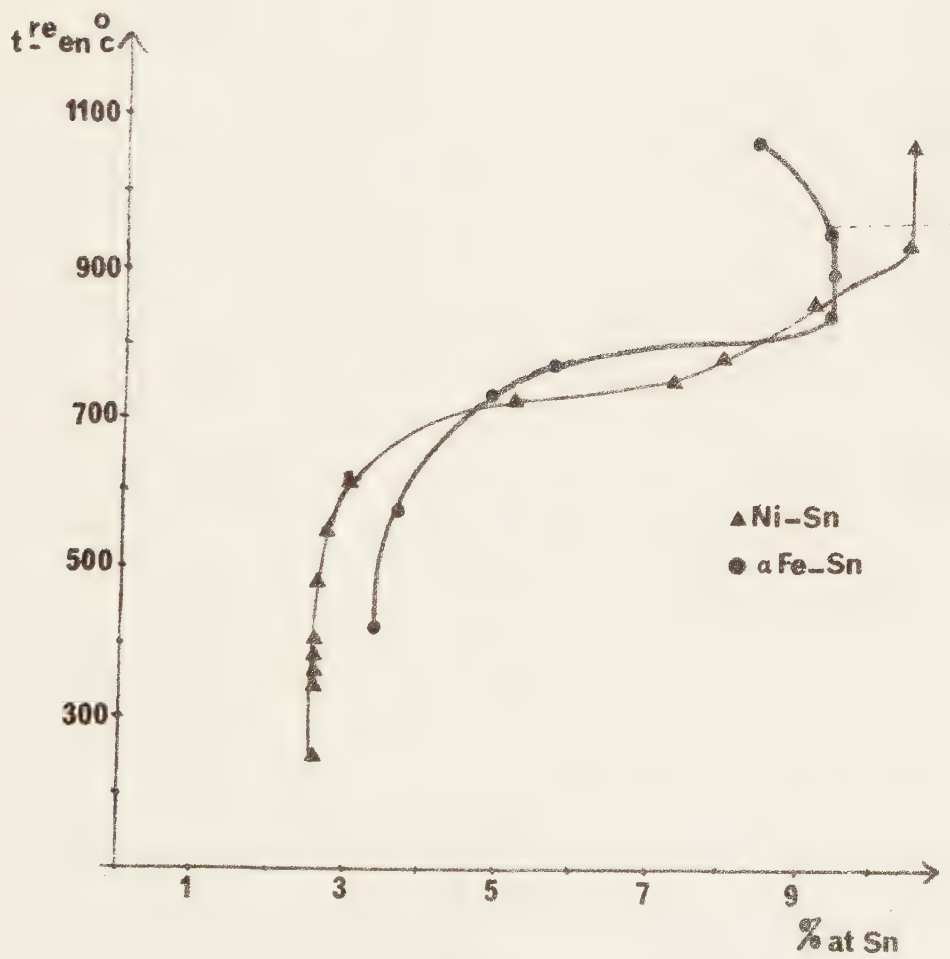


Fig II-5-

4° / Limite de solubilité de l'étain dans le fer

Nous avons déterminé la limite de solubilité de l'étain dans le fer d'après la valeur du paramètre cristallin d'un échantillon de composition atomique en étain égale à 10.

Pour cette étude, l'échantillon est porté préalablement trois jours à 1070°C, subit un recuit de trois jours suivi d'une trempe à la température choisie T. Pour T = 400°C, l'échantillon est resté un mois à cette température, car la diffusion risque d'être plus longue. D'après la figure II-5, la solubilité augmente jusqu'à 9,4%at. d'étain pour des températures comprises entre 850°C et 950°C; elle n'est plus que de 8,4% à 1070°C, le solidus rejoint alors le liquidus. A 910°C, la réaction péritectique suivante a lieu :



II - SOLUTION SOLIDE DE SUBSTITUTION $\text{Co}_{1-x}\text{-Sn}_x$

La préparation de ces solutions solides est difficile, car le cobalt est susceptible d'attaquer la silice et la diffusion de l'étain ne se fait qu'au-delà de 800°C : en effet, après un recuit de un mois à 800°C d'échantillons de composition atomique variant de 0 à 3%, les paramètres de cobalt restent inchangés. Il n'est pas possible d'atténuer la réactivité du cobalt en provoquant la diffusion de l'étain à basse température vers 450°C comme dans le cas des échantillons de teneur atomique en étain, supérieure à 20 %. Nous avons donc limité autant que faire se peut le temps de recuit des alliages à 1070°C.

Lorsque le temps de recuit est de une heure à 1070°C, les parois du tube portent des traces de produit rouge violacé, traduisant une réaction entre la silice du tube et le cobalt. En revanche, aucune trace de produit n'est visible après un temps de recuit d'une demi-heure à 1070°C.

L'analyse cristallographique d'une série d'alliages de 0 à 3%at. d'étain préparés à 1070°C et trempés à cette température montre, au-delà de 1,5 %, les raies du cobalt et des raies faibles appartenant à la phase Co_3Sn_2 , mais aucune raie supplémentaire due à une réaction avec la silice n'apparaît. Dans ces conditions, tant pour le cobalt pur que pour les alliages,

des raies faibles caractéristiques de la forme hexagonale ξ coexistent avec celles de la forme cubique à faces centrées χ . La proportion de la forme hexagonale peut être évaluée approximativement à 10 % ; la raie $10\bar{1}1$ est particulièrement large : Edwards et Lipson (74) ont en effet montré qu'il peut y avoir dans le réseau hexagonal des défauts d'empilement se traduisant sur les clichés de diffraction par l'élargissement des raies : seules restent fines les raies pour lesquelles $1/3(h-k)$ est entier ou $l=0$.

Le paramètre du cobalt cubique à faces centrées varie de $a = 3,544 \pm 0,001 \text{ \AA}$ pour 0% d'étain à $3,557 \pm 0,001 \text{ \AA}$ pour 2% at.Sn. Dans le cas de la forme hexagonale, les paramètres évoluent de $a = 2,502 \pm 0,004 \text{ \AA}$ et $c = 4,085 \pm 0,008 \text{ \AA}$ pour le cobalt pur à $a = 2,521 \pm 0,004 \text{ \AA}$ et $c = 4,11 \pm 0,02 \text{ \AA}$ pour $x = 0,02$. Un recuit ultérieur d'un tel échantillon de quatre jours à 1070°C , après un rebroyage, ne révèle aucune réaction avec la silice. Les paramètres sont alors : $a = 3,558 \pm 0,001 \text{ \AA}$ pour la forme cubique et $a = 2,521 \pm 0,001 \text{ \AA}$ $c = 4,111 \pm 0,004 \text{ \AA}$ pour la forme hexagonale.

Il semble donc que, compte tenu des erreurs expérimentales, les paramètres n'aient pas évolué entre les deux recuits. Nous pouvons affirmer qu'à 1070°C , la limite de solubilité de l'étain dans le cobalt se situe entre 1,5 et 2 % at.Sn.

III - SOLUTION SOLIDE DE SUBSTITUTION $\text{Ni}_{1-x}\text{-Sn}_x$

Nous avons étudié en fonction de la teneur en étain, la variation du paramètre cristallin, du point de Curie ferromagnétique et du moment à saturation. Ces résultats ont permis d'établir la solubilité de l'étain en fonction de la température. Le peu de renseignements existant sur le comportement de ces solutions solides dans le domaine paramagnétique nous a conduit à déterminer les courbes $1/\chi = f(T)$ au-dessus du point de Curie ferromagnétique.

1° / Evolution des paramètres cristallins

L'évolution du paramètre cristallin du nickel en fonction de la teneur en étain est présentée sur la figure II-6. Le paramètre du nickel augmente linéairement de $3,523 \text{ \AA}$ (75) à $3,590 \text{ \AA}$ quand le taux d'étain x

- 1 Arais, Chessin, Colvin, Miller
 2 Goldschmidt
 3 nos résultats • mesurés de la sol. sol. Ni-Sn
 4 Friedel
 ▲ extrapolés des ternaires $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{-Sn}$

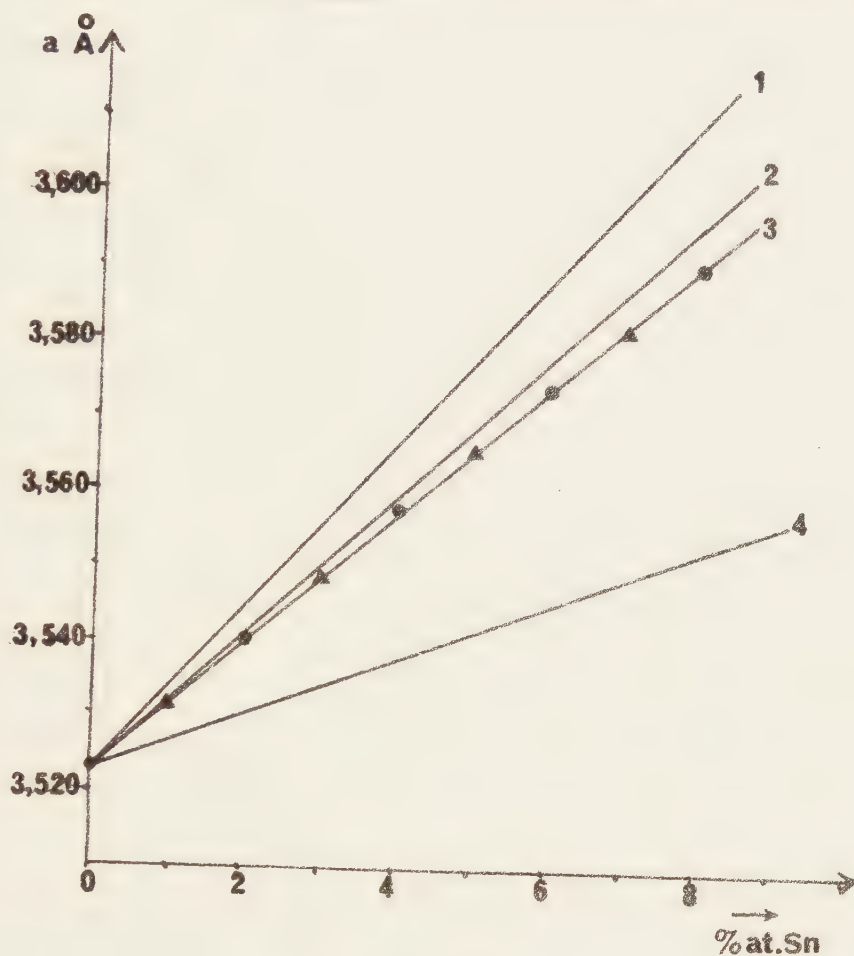


FIG II_6_

dans la solution solide $\text{Ni}_{1-x}\text{Sn}_x$ cubique faces centrées passe de 0 à 8.

La loi de Végard peut s'écrire dans ce cas :

$$r = (1 - x) 1,245 + x (1,537)$$

1,245 est le rayon du nickel dans sa structure cubique faces centrées et 1,537 le rayon moyen de l'étain dans sa structure A_5 . La droite ainsi obtenue ne coïncide pas avec la droite expérimentale. La raison en est que l'étain dans la structure A_5 est en coordinence 6 alors qu'en solution solide avec le nickel, il est en coordinence 12. Il est possible de déterminer d'après les valeurs expérimentales le rayon que l'étain présente quand il est en coordinence 12 dans la structure cubique faces centrées du nickel. Ce rayon est de 1,545 Å. Cette valeur de 1,545 est plus grande que celle de l'étain en coordinence 6 ce qui est logique.

Différentes théories ont essayé de corriger le rayon du soluté quand sa structure n'est pas celle du solvant :

- Friedel (63) invoque les différences de compressibilités χ_1 et χ_2 des deux éléments. Si r_1 , χ_1 et ν sont les rayons, compressibilité et rapport de Poisson de la matrice, r_2 , χ_2 les rayons et compressibilité des atomes substituants, le rayon moyen r dans la solution solide s'exprime :

$$r = \left(\frac{r_2 - r_1}{r_1} \frac{\alpha + \frac{\chi_1}{\chi_2}}{\alpha + 1} C \right) r_1 + r_2$$

avec $\alpha = \frac{1 + \nu \chi_1}{2(1 - 2\nu)\chi_2}$

- Arais, Chessin, Colvin, Miller (64) font intervenir les différences de compacité ω des deux partenaires :

La loi de Végard s'écrit dans le cas de la solution solide Ni-Sn

$$V_{\text{maille}} = (1 - x) V(\text{Ni}) + x V(\text{Sn})$$

où $V(\text{Ni})$ est le volume du nickel dans sa structure cubique faces centrées

$V(\text{Sn})$ est le volume de l'étain dans la structure du solvant dans le cas présent la structure du nickel

...

$$V_{\text{Sn}} = V_h + V_s$$

V_h volume propre de l'atome dans sa structure

$$V_h \text{ Sn}_{A_5} = 1/4 a_c^2 \omega_{\text{Sn}_{A_5}}$$

V_s volume du vide attribué à l'atome lorsqu'il est dissous dans la structure du solvant soit :

$$V_{\text{S Sn c.f.c.}} = \frac{1 - \omega_{\text{c.f.c.}}}{1 - \omega_{A_5}} \cdot \frac{1}{4} a_c^2 (1 - \omega_{A_5})$$

- Goldschmidt (65) prévoit d'après des résultats expérimentaux sur des solutions solides de cuivre avec un grand nombre d'éléments, une contraction du rayon atomique de 4% lors du passage d'une structure de coordinence 12 à une structure de coordinence 6. Ce rapport est légèrement supérieur au rapport expérimental obtenu dans la solution solide Ni-Sn qui est de 1,006.

La figure II-6 montre que les corrections empiriques de coordinence de Goldschmidt s'approchent le mieux des résultats expérimentaux et que les différences de compressibilité ou de compacité ne doivent intervenir qu'au second ordre dans la solution solide Ni-Sn.

2°/ Points de Curie et moments magnétiques ferromagnétiques

Les valeurs des points de Curie ferromagnétiques et de moments sont présentées sur les figures II-7 et II-8. L'évolution des moments est linéaire : le moment par atome de nickel varie de $0,606 \mu_B$ pour le nickel pur à $0,320 \mu_B$ pour 8%at.Sn. Les points de Curie diminuent régulièrement de $+358^\circ\text{C}$ à -39°C pour 10% at.Sn.

3°/ Solubilité en fonction de la température

Nous avons déterminé la solubilité de l'étain dans le nickel par la mesure du paramètre cristallin et du point de Curie. Un échantillon à 11%at.Sn est porté pendant une semaine à 1070°C , puis maintenu deux jours à chaque température où doivent être déterminées ses propriétés ; il est enfin trempé. La mesure du point de Curie et du paramètre cristallin permet d'après les figures II-7 et II-6 de fixer la valeur du taux x de substitution. Lorsque le recuit doit avoir lieu à basse température, inférieure à 400°C ,

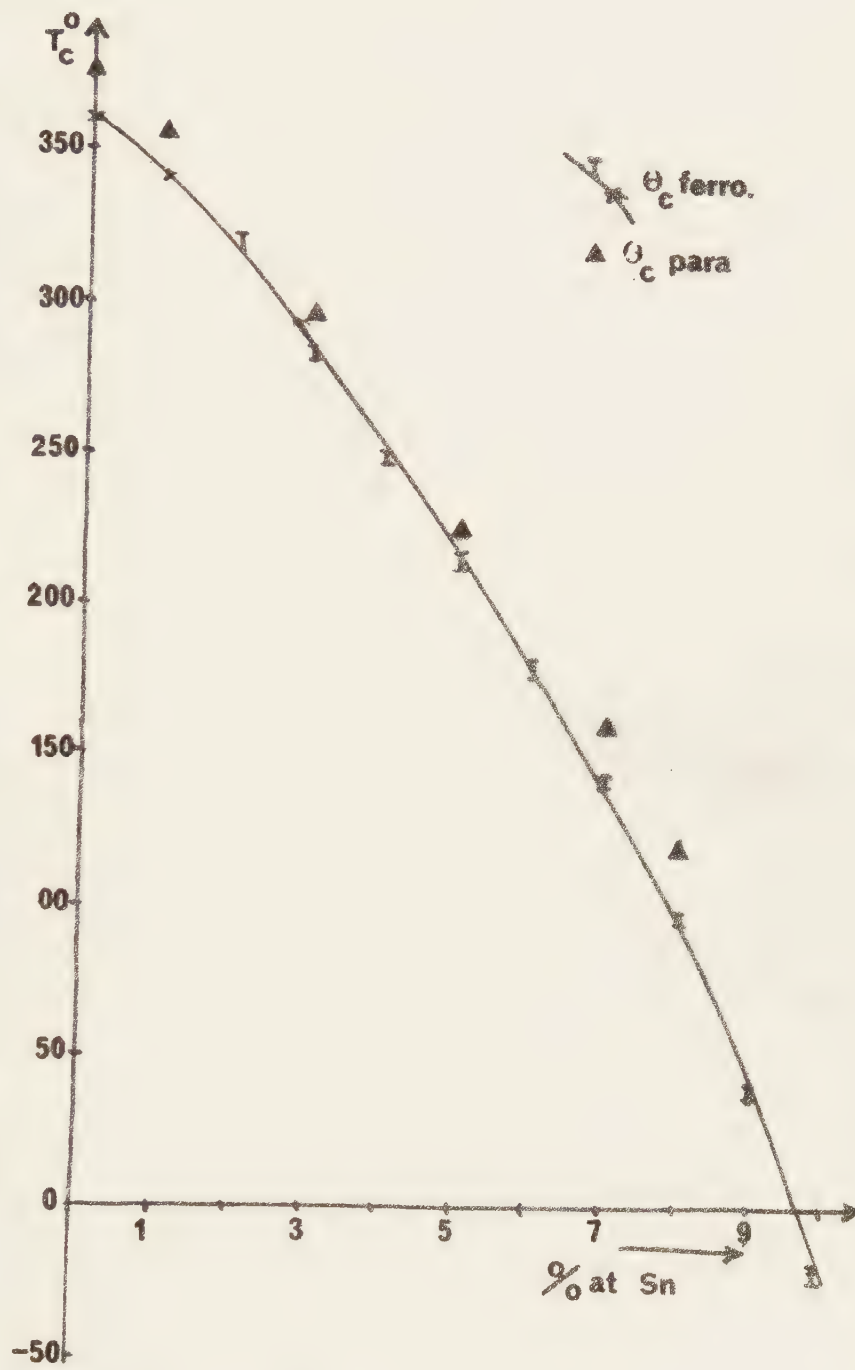


FIG II-7-

le temps de traitement est augmenté. Ainsi , après un mois et demi de recuit à 300°C , le point de Curie s'est stabilisé à 295°C , démontrant ainsi à cette température une limite de $2,5 \pm 0,2\% \text{at.}$ Nos différents résultats sont rassemblés sur la figure II-5.

4°/ Etude du domaine paramagnétique

a/ Résultats

L'évolution de la solubilité de l'étain dans le nickel montre qu'une étude thermomagnétique peut se faire sans crainte de revenu jusqu'à une teneur en étain de $2,5\% \text{at.}$ A partir de 3% , nous avons pris la précaution de mener cette étude en 2 étapes. Après le recuit d'une semaine à 1070°C , nous avons examiné chaque échantillon

- de la température de Curie jusqu'à 500°C
- de 500°C à 750°C .

La parfaite continuité des résultats lors de ces deux essais a montré qu'aucun revenu ne s'est manifesté.

Les courbes de variation de la susceptibilité magnétique , en fonction de la température, obtenues pour des échantillons de nickel ainsi que pour des alliages contenant 1, 3 , 5, 7 et $8\% \text{at. Sn}$ sont présentées sur la figure II-9 . Tous ces produits obéissent à la loi de Curie-Weiss. Le tableau II-3 montre que le point de Curie paramagnétique s'abaisse de 375°C ($x = 0$) à 120°C ($x = 0,8$) , restant supérieur d'une quinzaine de degrés à la valeur du point de Curie ferromagnétique. Le moment magnétique s'abaisse également en fonction de la teneur en étain (fig. II-8).

L'étude de certaines solutions solides de substitution dans le nickel (76-77) ont mis en évidence l'existence d'une transition dans le domaine paramagnétique : c'est pourquoi , nous avons prolongé les mesures jusqu'à 1070°C dans le cas des échantillons 3% , 5% , $8\% \text{at. d'étain.}$

Après le recuit préalable à 1070°C suivi d'une trempe , les échantillons ont été portés, avant toute mesure , 2 heures à 800°C , puis chauffés jusqu'à 1070°C avec retour à 550°C pour l'échantillon à 3% d'étain , et 680°C pour l'échantillon à 6% d'étain.

La figure II-10 confirme bien l'existence de deux états paramagnétiques du nickel ; l'échantillon à $8\% \text{at. d'étain}$ montre un revenu lors du

refroidissement à 675°C ; aussi a-t-il été recuit de nouveau à 1070°C et trempé. Les mesures de susceptibilité reprises depuis l'ambiante jusqu'à 560°C s'accordent avec la valeur du moment obtenue lors des premiers essais. Le point de transition du nickel est abaissé jusqu'à 610°C pour $x = 0,08$, le moment du nickel reste sensiblement constant, quel que soit x , dans le domaine haute température (Tableau II-3).

b/ Discussion

Sachant que le nickel dans la structure cubique à faces centrées a une coordinence de 12 et que l'étain est en substitution, il est possible pour chaque teneur en étain de déterminer dans l'hypothèse d'une solution solide désordonnée l'environnement des différents atomes de nickel. Le tableau II-3 donne en fonction de x la probabilité que possède un atome de nickel d'avoir 12, 11, 10, 9, 8 voisins nickel, c'est-à-dire 0, 1, 2, 3, 4 voisins étain. Seules les probabilités supérieures à 0,005 ont été indiquées.

Dans l'état paramagnétique, les interactions magnétiques restent faibles : nous pouvons considérer pour les différents alliages que les atomes de nickel ayant douze voisins nickel se comportent magnétiquement comme dans le nickel pur. La figure II-8 montre que, compte tenu des erreurs expérimentales, l'évolution des constantes de Curie est linéaire en fonction de x . En utilisant pour chaque alliage, les valeurs de C corrigées de la dispersion et reportées dans le tableau II-3, il est possible de calculer l'influence des voisins étrangers sur la structure électronique du nickel. Supposons qu'un nickel ayant un voisin étain, voit n'_1 trous de la bande 3d comblés, qu'un nickel ayant deux voisins étain voit n'_2 trous de la bande 3d comblés, trois voisins étain, n'_3 trous... Soient $C, C_1, C_2, \dots$ les constantes de Curie relatives à l'atome de nickel ayant 0, 1, 2, ... atomes voisins étain. Il est évident que $C > C_1 > C_2 > \dots$. L'additivité des constantes de Curie permet d'écrire d'après les probabilités d'environnement, puisque pour le nickel pur $C = 0,321$:

- pour $x = 0,01$:

$$C_{0,01} = 0,886 C + 0,107 C_1 + 0,005 C_2 \quad (1)$$

$$0,309 = 0,886 \times 0,321 + 0,107 \times C_1$$

...

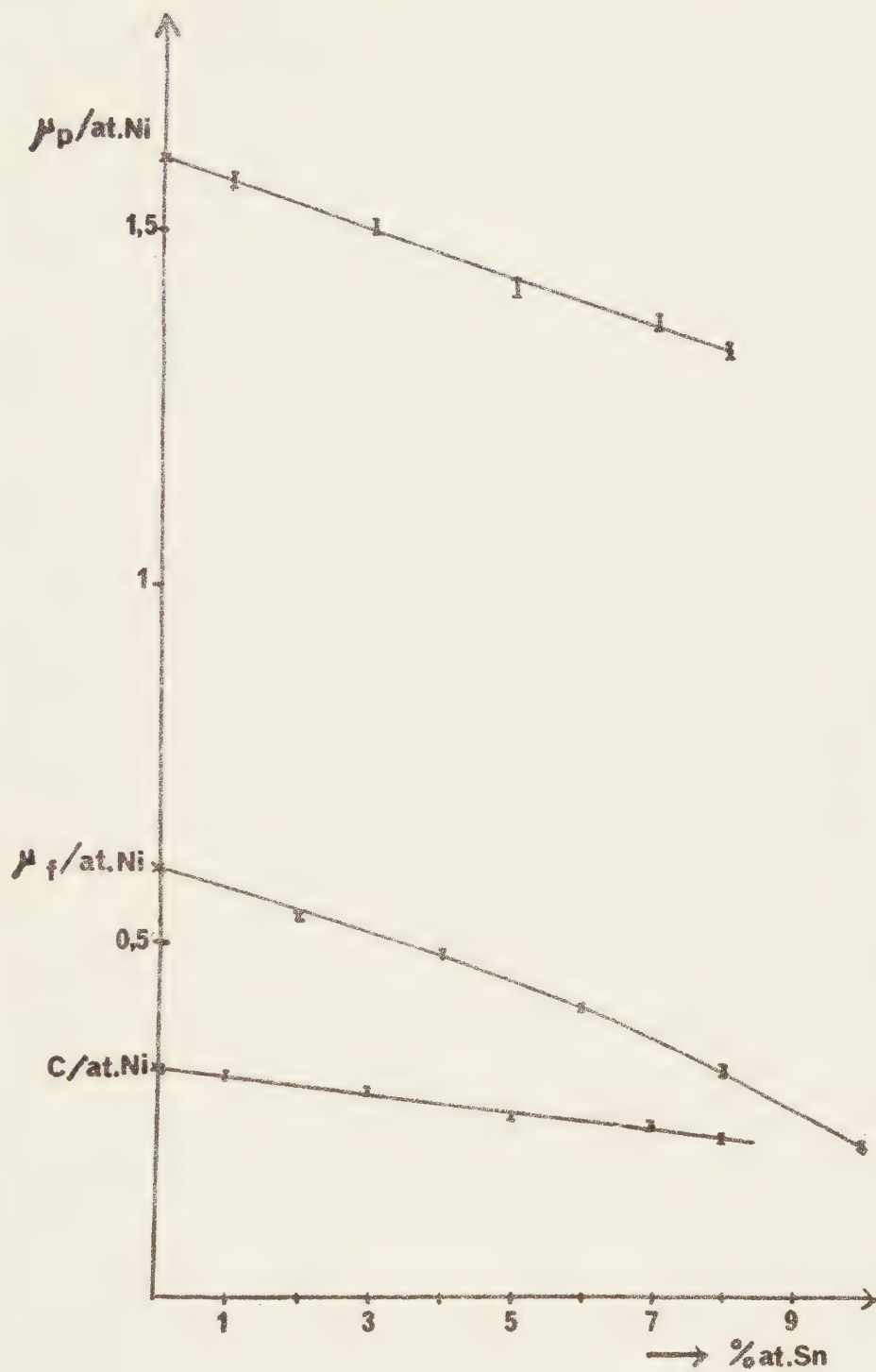


FIG II - 8 -

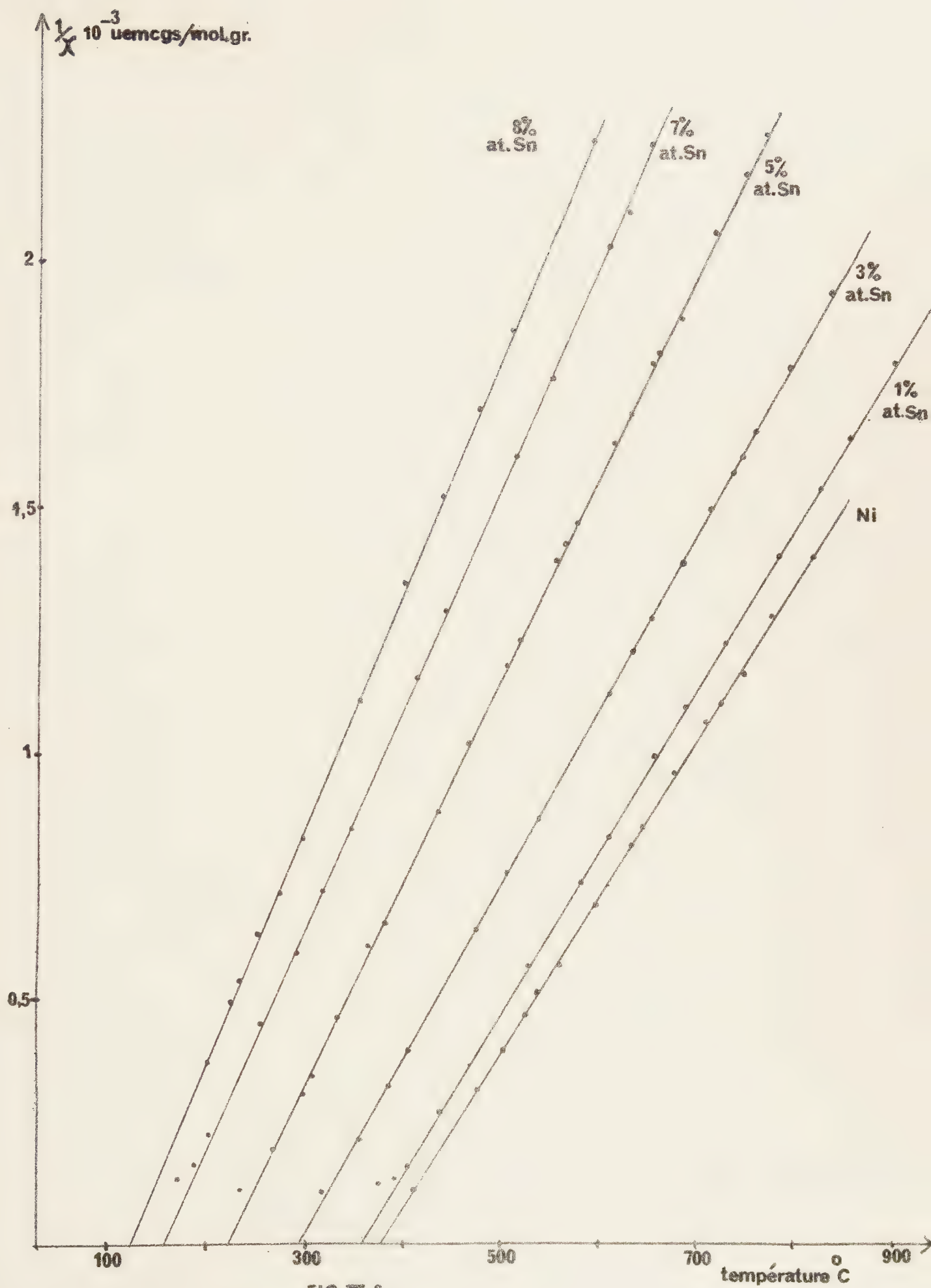


FIG II. 9.

$\frac{1}{X} 10^{-3}$ uemcgs/mol.gr.

• chauffage

x refroidissement

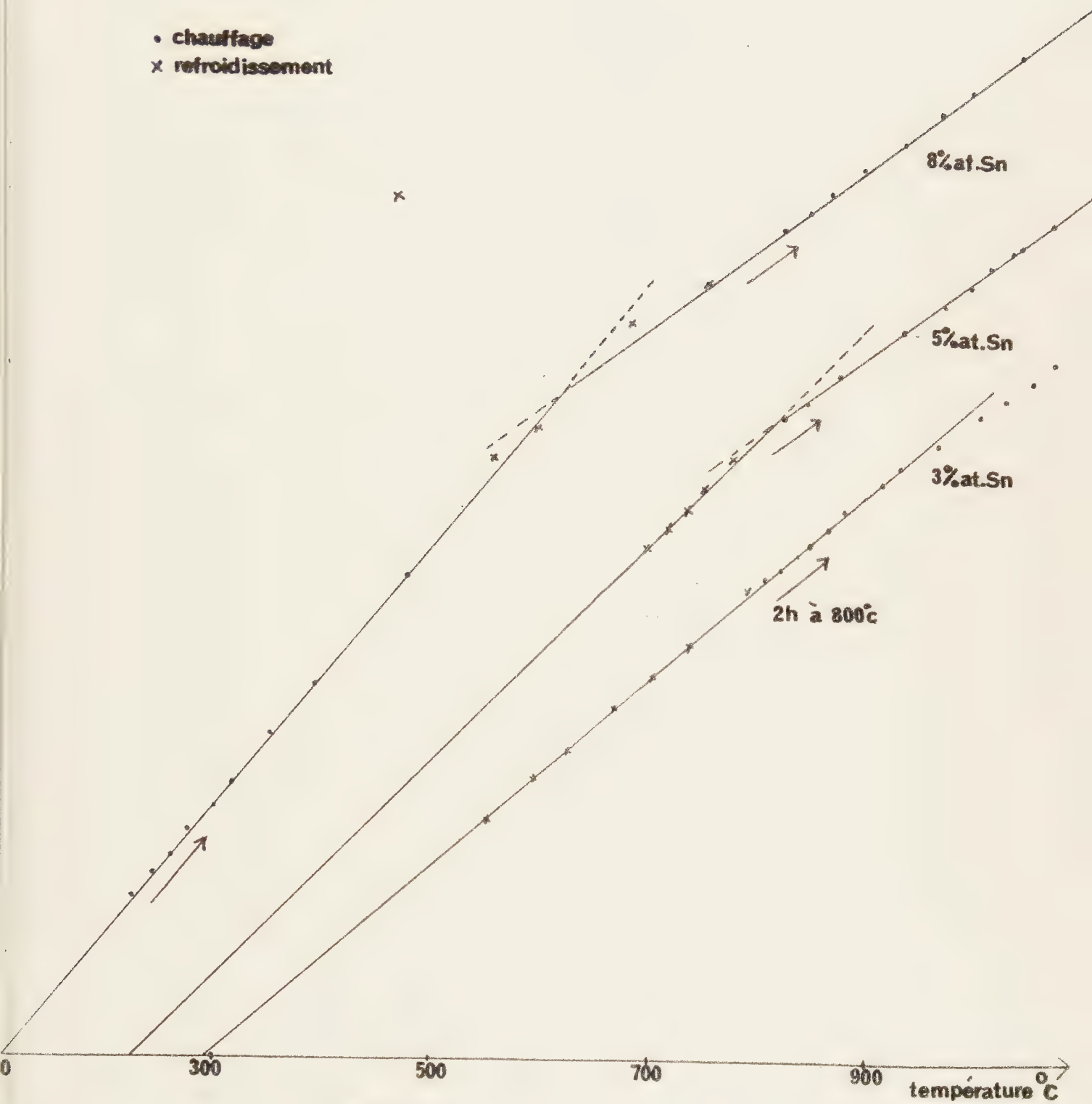


FIG II-10-

x	Domaine basse température					Domaine haute température					Probabilité d'environnement				
	Θ_{cp} en °C	C/atNi exper.	C/atNi calc.	Δ	P/atNi exper.	Θ_{cp} en °C	température de transi- tion en °C	C/atNi	P/atNi	P ₁₂	P ₁₁	P ₁₀	P ₉	P ₈	
0	375 ⁺ ₅	0,320			1,59 ₉					1					
0,01	355 ⁺ ₅	0,309	0,309	0	1,57 ₂					0,886	0,107	0,005 ₉			
0,03	295 ⁺ ₅	0,285	0,285	0	1,50 ₉	125 ⁺ ₃₀	900 ⁺ ₂₀	0,352	1,69 ₀	0,694	0,257	0,044	0,005		
0,05	225 ⁺ ₇	0,260	0,263	0,003	1,44 ₂	10 ⁺ ₅	780 ⁺ ₁₀	0,339	1,64 ₈	0,540	0,341	0,099	0,018		
0,07	160 ⁺ ₁₀	0,236	0,237	0,001	1,37 ₂					0,412	0,378	0,142	0,039	0,006	
0,08	120 ⁺ ₁₀	0,224	0,229	0,005	1,33 ₉	-195 ⁺ ₅	610 ⁺ ₁₀	0,331	1,63 ₄	0,367	0,383	0,132	0,058	0,010	

Tableau II - 3

En négligeant le terme $0,005 C_2$ certainement très faible, il vient :

$$C_1 = 0,224$$

- pour $x = 0,03$

$$C_{0,03} = 0,694 C + 0,257 C_1 + 0,044 C_2 + 0,005 C_3 \quad (2)$$

Comme précédemment, le terme en C_3 est négligeable. D'où

$$0,285 = 0,694 \times 0,321 + 0,257 \times 0,224 + 0,044 C_2$$

$$C_2 = 0,135$$

Ayant C_2 avec une certaine approximation, il est possible de corriger C_1 dans l'expression (1)

$$0,309 = 0,886 \times 0,321 + 0,107 C_1 + 0,005 \times 0,135$$

il vient :

$$C_1 = 0,223$$

Il est possible alors de corriger C_2 en reportant en (2) la nouvelle valeur de C_1 .

$$\text{D'où} \quad C_2 = 0,134$$

Compte tenu de l'ordre de grandeur de C_3 et C_4 , il est difficile de déterminer directement ces constantes à partir des valeurs expérimentales. Mais, aux constantes $C = 0,321$, $C_1 = 0,223$, $C_2 = 0,134$, en admettant une contribution orbitale nulle, il est possible de faire correspondre par la formule $n(n+2) = 8C$, le nombre d'électrons n responsables du paramagnétisme : $n = 0,89$, $n_1 = 0,67$, $n_2 = 0,44$.

Il ressort que :

$$n - n_1 = 0,22 \qquad n_1 - n_2 = 0,23$$

Nous formulons alors l'hypothèse que la décroissance du nombre d'électrons qu'exprime le moment du nickel continue lorsque l'atome de nickel a trois, quatre voisins étain et nous posons :

$$n_3 = 0,22 \qquad C_3 = 0,061$$

$$\text{soit} \quad n_4 = 0 \qquad C_4 = 0$$

En appliquant les valeurs C_1 , C_2 , C_3 , C_4 aux alliages pour les taux $x = 0,01$, $0,03$... ; il est possible de recalculer $C_{0,01}$, $C_{0,03}$...

...

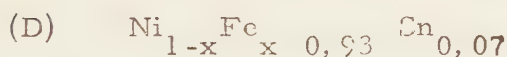
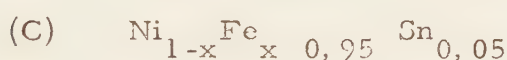
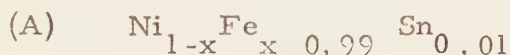
Le tableau II-3 montre que notre hypothèse est vérifiée de façon satisfaisante. Nous pouvons admettre un "blocage" de 0,22 électron par atome d'étain de la bande 3d du nickel. Examinons maintenant le comportement de l'étain : dans le cas où un atome d'étain a 12 voisins Ni, il apporte $0,22 \times 12 = 2,64$ électrons à la bande 3d des atomes de nickel, mais rien ne peut être dit quant à la liaison Sn-Sn.

L'étude paramagnétique de la solution solide dans le domaine "basse température" permet en définitive de conclure à une contribution approximativement constante par voisin étain au remplissage de la bande d du nickel.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES TERNAIRES Fe-Ni-Sn

1°/ Côté riche en nickel

La solubilité de l'étain dans le nickel étant inférieure à 10,5%at.Sn à 1100°C, la solubilité de l'étain dans le fer ne dépassant pas 8,5% at.Sn, nous avons limité notre étude aux solutions solides suivantes :



Les échantillons ont été maintenus 1 semaine à 1100°C.

Puisque le domaine d'homogénéité des solutions solides binaires Fe<Sn et $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ évolue avec la température, nous avons fait suivre le recuit d'une trempe à l'eau. Dans tous les cas, notre critère d'homogénéité a été un point de Curie parfaitement réversible ; c'est pourquoi la première étape de notre étude est l'analyse thermomagnétique.

a/ Analyse thermomagnétique

L'analyse thermomagnétique des séries A et B révèle, après un cycle thermique depuis l'ambiante jusqu'à 600°C et retour, un point de Curie réversible. Le point de Curie est maximal et égal à $595 \pm 3^\circ\text{C}$ pour $x = 0,325$ dans le cas de la série A. Le maximum se déplace vers $x = 0,30$ où il atteint $555^\circ\text{C} \pm 5^\circ$ pour la série B.

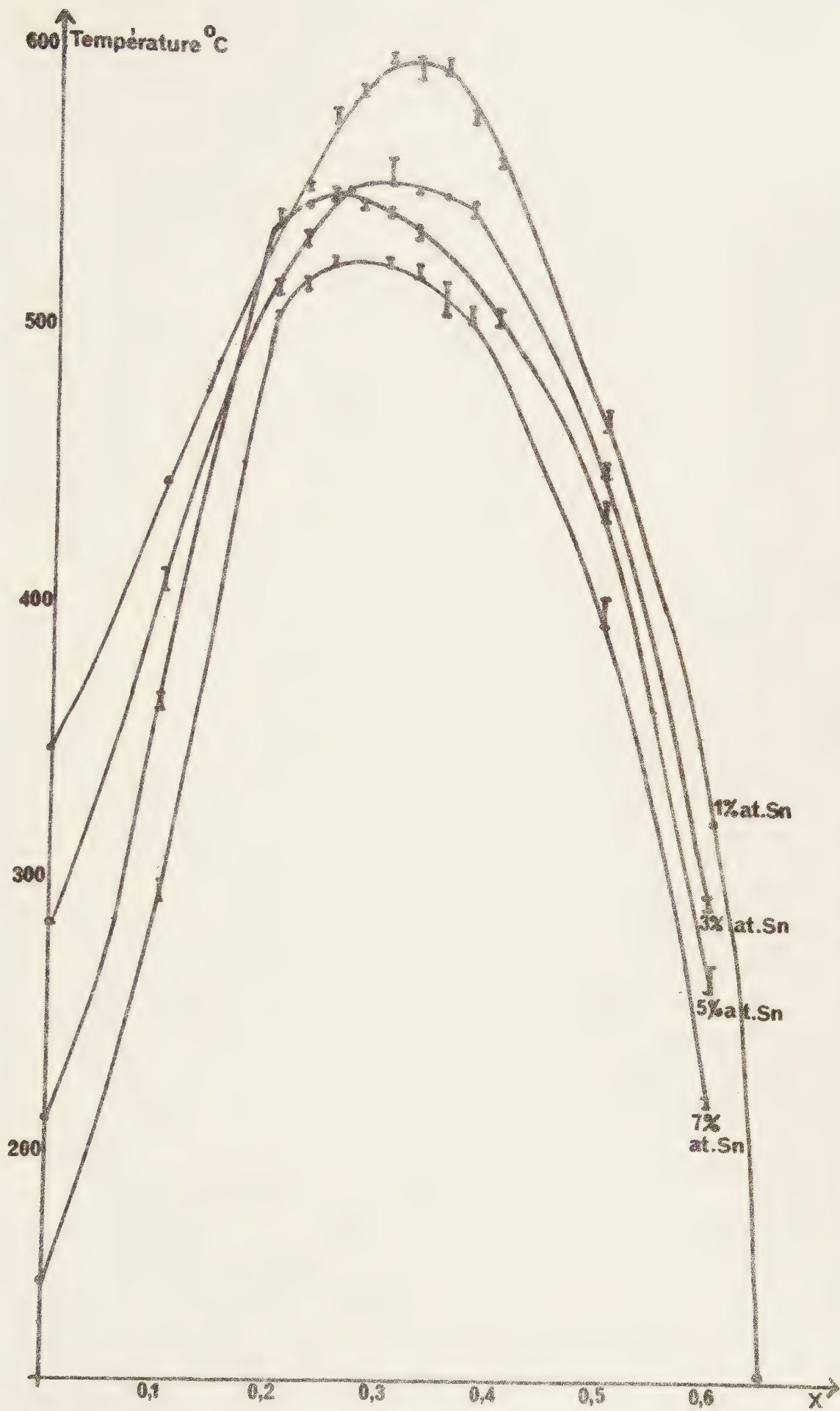


FIG. II-11.

L'irréversibilité des points de Curie pour des valeurs de x supérieures à 0,20, nous a conduit dans le cas des séries C et D à limiter le cycle thermique de 450° à 580°C et retour. Nous avons, dans ces conditions, obtenu des points de Curie réversibles appartenant aux formes désordonnées $[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x]_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$ et $[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x]_{0,93}\text{Sn}_{0,07}$. Le point de Curie est maximal et égal à 545°C pour x compris entre 0,25 et 0,27 pour la série C. Il atteint 522°C dans la série D pour $x = 0,25$.

En résumé, le maximum des températures de Curie se déplace de $x = 0,325$ pour la série A vers $x = 0,25$ pour la série D. La figure II-11 montre que la valeur de x limite se situe entre $x = 0,65$ et $x = 0,70$ pour la solution solide A et entre $x = 0,60$ et 0,65 pour les solutions solides B, C, D.

b/ Etude structurale

L'analyse cristallographique des échantillons B, C, D, révèle jusqu'à $x = 0,60$, une structure cubique à faces centrées; au-delà de $x = 0,60$, l'apparition des raies de la phase Ni_3Sn_2 , la présence des raies de fer α ainsi que celles du nickel confirment la limite de solubilité mise en évidence par analyse thermomagnétique. Dans le cas de la série A, le domaine hétérogène n'apparaît que pour x supérieur à 0,65. Le paramètre du nickel augmente linéairement en fonction du taux de substitution dans le cas des quatre séries (fig. II-12). Ces résultats sont en parfaite continuité avec les résultats que nous avons obtenus pour les alliages binaires Ni-Sn à 1, 3, 5, 7% at. Sn (fig. II-6). L'extrapolation à l'origine des droites exprimant la variation des paramètres cristallins de plusieurs séries $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$ en fonction du pourcentage atomique d'étain, permet d'atteindre les paramètres cristallins des alliages Fe-Ni. La figure II-13 montre le parfait accord entre ces résultats et ceux de Wakelin et Yates.

c/ Moments magnétiques

La figure II-14 traduit l'augmentation linéaire des moments magnétiques par atome de métal en fonction du taux de substitution x pour les 4 séries $[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{Sn}$. Ces résultats sont en excellent accord avec les moments magnétiques des binaires Ni-Sn ainsi qu'avec les moments des alliages Fe-Ni (fig. II-15) (54).

...

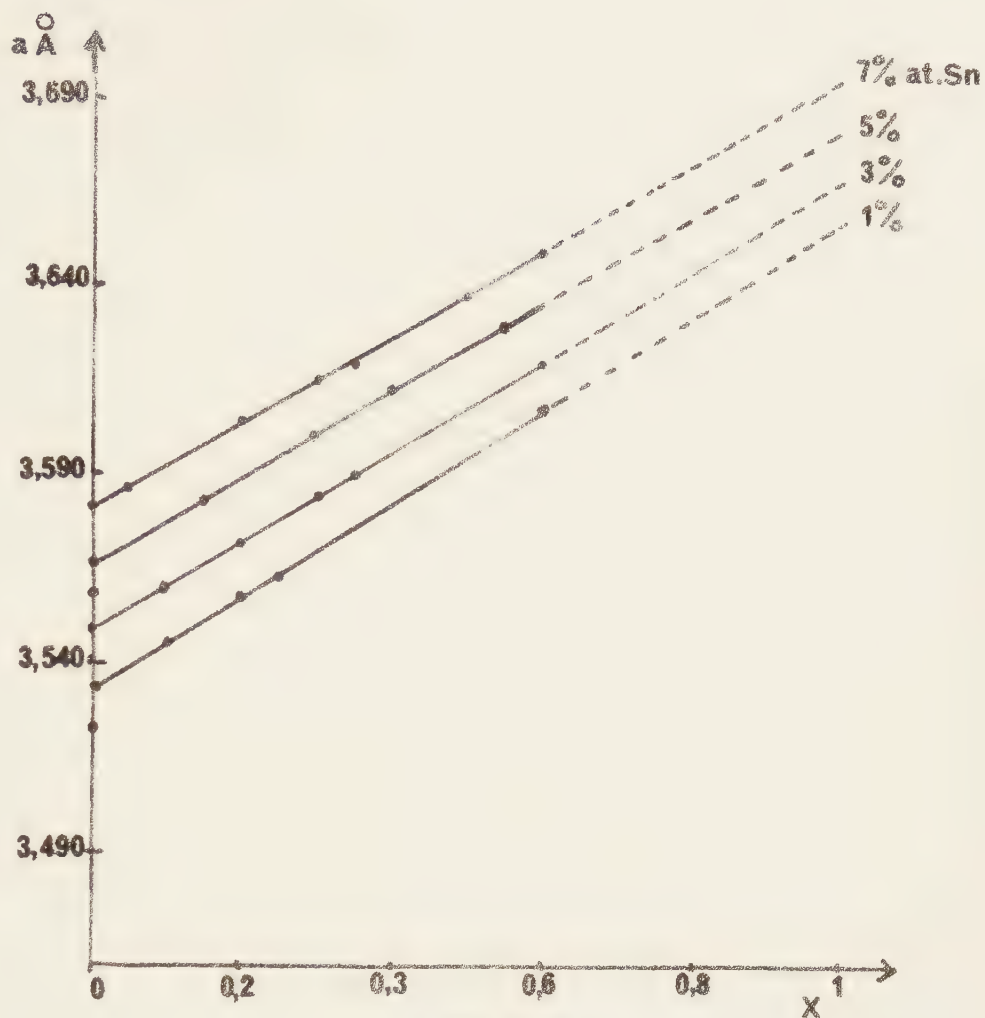


FIG II-12-

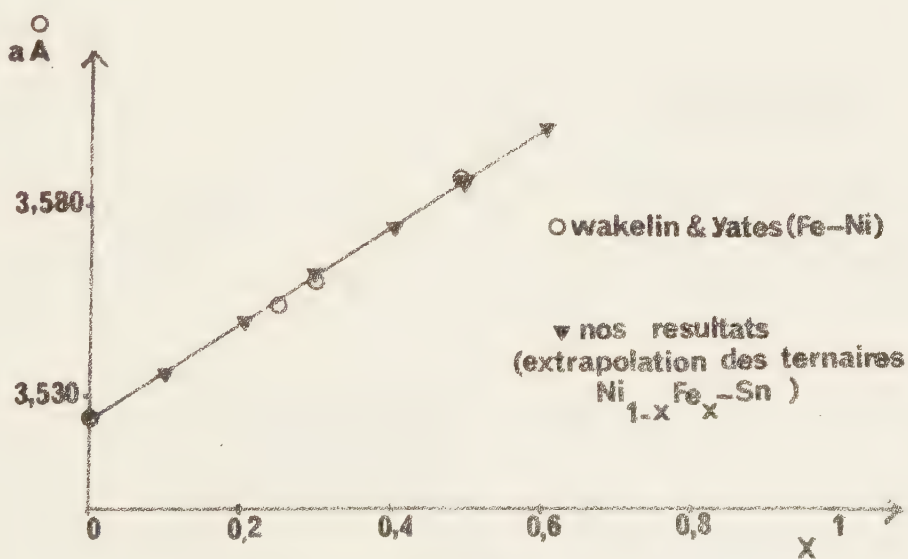


FIG II-13-

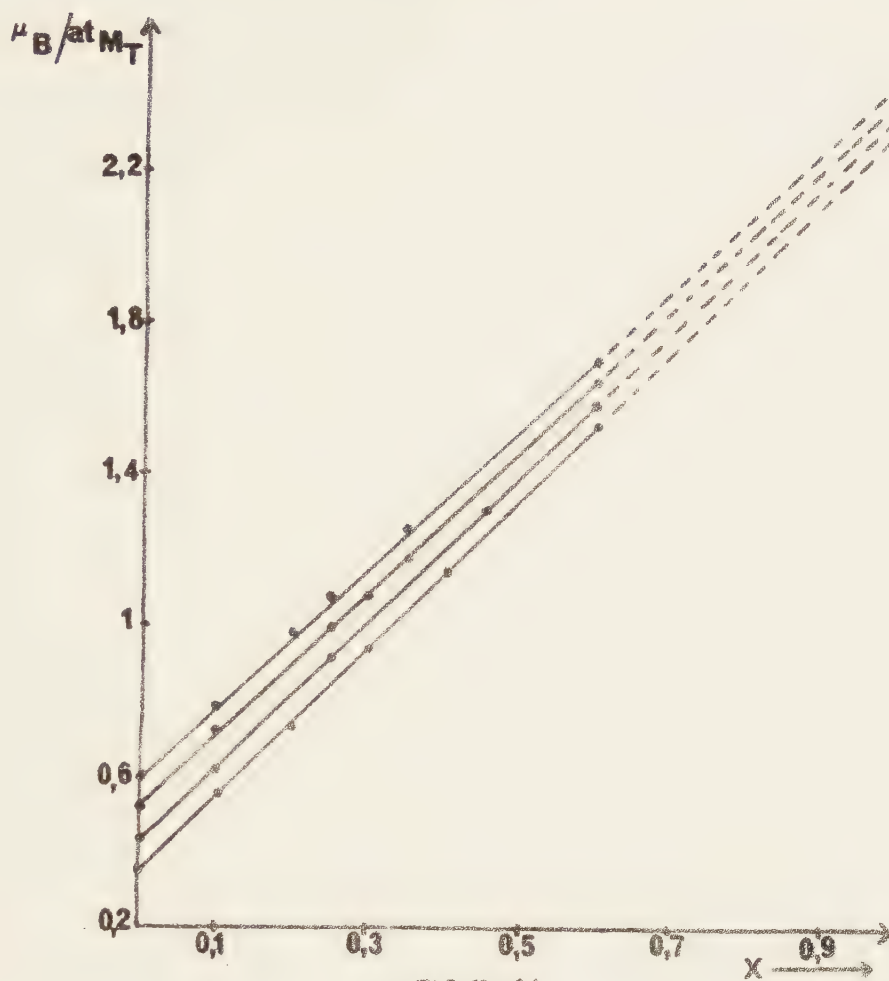


FIG II-14-

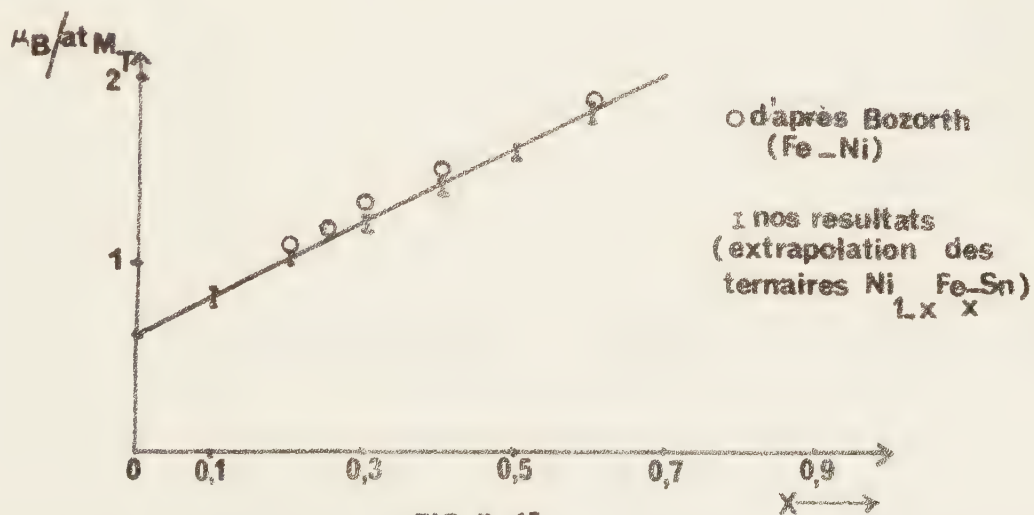


FIG II-15-

2°/ Côté riche en fer : structure cubique centrée

L'analyse thermomagnétique d'échantillons $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$ montre lors des divers cycles thermiques, l'apparition de 2 points de transformation (tabl. II-4). Au-delà de $x = 0,85$, l'existence de plusieurs points de transformation lors de la chauffe laisse supposer que les produits sont hétérogènes.

<u>Alliage</u>	<u>Montée</u>	<u>Descente</u>
$(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$	765°	645°
$(\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$	748°	475°
$(\text{Fe}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$	742°	410°

Tableau II-4

De même, lorsque la teneur en étain atteint 3%at. l'apparition de plusieurs points de transformation lors des cycles thermomagnétiques met en évidence l'hétérogénéité des produits.

L'étude des clichés de rayons X montre que le nickel modifie peu les paramètres de la phase cubique centrée $[(\text{Fe}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}]$ par rapport à l'alliage $\text{Fe}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$ ($a = 2,878 \text{ \AA}$). Au-delà de $x = 0,85$, les rayons X révèlent la présence de fer, de nickel ainsi qu'une série de raies faibles appartenant à la phase Ni_3Sn_2 .

Le moment magnétique par atome de métal du composé $(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$ est de $2,22 \pm 0,01 \mu_B$, il est de $2,20 \pm 0,01 \mu_B$ pour $(\text{Fe}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}$.

3°/ Conclusions de l'étude des solutions solides (Fe-Ni)-Sn

L'étude des solutions solides (Fe-Ni)-Sn montre que la substitution du nickel dans une solution solide α Fe-Sn est faible ; au contraire, la substitution du fer dans une solution solide Ni-Sn cubique à faces centrées est très large. Ce résultat est à relier au fait qu'au-dessous de 910°C, la structure du fer n'est plus cubique à faces centrées tandis que le nickel

conserve cette structure quelle que soit la température . La substitution du nickel par le fer dans les composés $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$ augmente les paramètres cristallins , les moments et les points de Curie. Les propriétés de ces familles ternaires confirment d'une part les propriétés des alliages Fe-Ni , d'autre part les propriétés des alliages Ni-Sn.

La substitution du fer par le nickel dans la solution solide Fe-Sn met en évidence des points de transformation en continuité avec ceux des alliages Fe-Ni.

V - CONCLUSIONS SUR LE 2ème CHAPITRE

1°/ La solution solide de substitution de l'étain dans le fer α présente une variation non linéaire du paramètre cristallin en fonction de la concentration en étain. Le point de Curie du fer n'est que faiblement affecté par la substitution. Le moment à saturation du fer α augmente de 2,22 à 2,39 μ_B à 8%at.d'étain. Les spectres Mossbauër sur le fer s'interprètent bien en fonction d'une substitution désordonnée du fer par l'étain.

2°/ La solution solide de substitution de l'étain dans le nickel a une limite qui varie fortement avec la température de 2,5% à 300°C jusqu'à 10,5% à 1070°C. Cette substitution provoque une augmentation de paramètre , qui suit la loi de Végard en attribuant à l'étain un rayon de 1,545 Å, une diminution du point de Curie et du moment dans le domaine ferromagnétique.

L'existence de deux états paramagnétiques du nickel est confirmée : la température du point de transition diminue en fonction du taux d'étain. Le moment par atome de nickel s'abaisse régulièrement dans le domaine paramagnétique basse température alors qu'il reste sensiblement constant dans le domaine haute température.

La limite de solubilité apparaît pour une teneur en étain égale à 9,5 % entre 850°C et 950°C alors qu'elle n'est plus que de 8,4% à 1070°C.

3°/ La solution solide de substitution de l'étain dans le COBALT est très restreinte . La limite apparaît entre 1,5 et 2 % at.d'étain.

4°/ Les solutions solides $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$ peuvent suivant la valeur de x , être cubiques centrées ou cubiques à faces centrées. Dans ce dernier type de structure, les solutions riches en nickel présentent pour une certaine valeur de x un maximum de point de Curie comme le font les alliages Fe-Ni.

CHAPITRE III

PHASES MSn , MSn₂ (M = Fe ou Co) ET TERNAIRES (M_{1-x}M'_x)Sn

(M_{1-x}M'_x)Sn₂ (M' = Co ou Ni)

Les deux phases FeSn et FeSn₂ sont stables à basse température : elles présentent des propriétés magnétiques voisines. Nous avons voulu savoir si ces analogies se conservaient lorsque le fer est substitué. C'est pourquoi, nous avons étudié les solutions solides (Fe_{1-x}M'_x)Sn et (Fe_{1-x}M_x)Sn₂ (M = Co ou Ni). Il fallait auparavant bien connaître les propriétés des phases MSn et MSn₂, à savoir CoSn et CoSn₂ puisque NiSn et NiSn₂ n'existent pas.

I - PHASES MSn et SOLUTIONS SOLIDES (Fe_{1-x}M_x)Sn

Nous consacrerons ce paragraphe à une étude approfondie de FeSn tandis que CoSn sera vu de façon plus succincte. Nous examinerons ensuite les solutions solides (Fe_{1-x}M_x)Sn avec M = Ni, Co.

A/ FeSn

Après avoir confirmé les connaissances cristallographiques acquises sur cette phase, nous avons déterminé son organisation magnétique. Les difficultés que nous avons rencontrées lors de la préparation d'échantillons exempts de traces de fer, ont fait que nous n'avons étudié la susceptibilité en fonction de la température qu'après avoir examiné cette phase par effet Mossbauer, puis par diffraction des neutrons. Il faut souligner que les hypothèses avancées quant à la direction des moments des atomes de fer lors de l'interprétation des diagrammes "Mossbauer" ont été confirmées par la diffraction des neutrons. Cependant, pour simplifier l'exposé, nous rendrons d'abord compte des mesures de susceptibilités en fonction de la température, puis des résultats de la diffraction des neutrons et enfin de l'effet Mossbauer.

1°/ Etude structurale

La phase FeSn existe à 50%at. d'étain sans écart de composition depuis l'ambiante jusqu'à 740°C . En effet , l'analyse cristallographique d'alliages de teneur atomique en étain inférieure à 50% , montre sur des produits refroidis de températures inférieures à 620°C outre les raies de la phase FeSn , les raies de α Fe-Sn. Lorsque les produits sont trempés depuis des températures comprises entre 620°C et 740°C , les raies du fer sont remplacées par celles de la phase Fe_3Sn_2 . Au-delà de 50 % jusqu'à 490°C , les raies de la phase FeSn sont en présence de celles de FeSn_2 . Les diagrammes X des produits trempés de températures supérieures à 490°C laissent voir les raies de l'étain.

FeSn cristallise bien dans le système hexagonal B 35 avec les paramètres $a = 5,300 \text{ \AA}$ $c = 4,449 \text{ \AA}$ (fig.III-1) donnés dans la bibliographie (31).

Le tableau III-1 permet la comparaison des intensités observées et calculées tandis que le tableau III-2 donne les positions équivalentes des atomes de fer et des atomes d'étain . La phase FeSn B 35 est caractérisée par un type d'atome de fer et deux types d'atomes d'étain : Sn I dans les plans de fer et Sn II formant des plans en alternance avec les plans mixtes Fe et Sn I .

indices	$d_{\text{théorique}}$	$d_{\text{expériment.}}$	$I_{\text{observée}}$	$I_{\text{calculée}}$	$K I_O - I_C$
101	3,1946	3,1946	1985	1214	89
110	2,6500	2,6501	1701	967	2
200	2,2950	2,2944	218	138	14
111	2,2767	2,2767	617	360	10
002	2,2245	2,2243	894	485	22
201	2,0396	2,0395	2165	1324	97
102	2,0018	2,0018	31	19	2
112	1,7038	1,7035	902	505	6
211	1,6163	1,6162	605	322	21
022	1,597 ₃	1,597 ₂	160	76	14
300	1,5300	1,5300	395	177	47
301	1,4468	1,4473	182	79	23
103	1,4112	1,4110	236	105	29
212	1,3680	1,3673	185	98	5
220	1,3250	1,3250	487	276	0
113	1,2941	1,2943	119	58	9
302	1,2606	1,2604	399	209	17
203	1,2456	1,2455	491	272	6
311	1,2236	1,2236	290	154	10
R	5,9 %				

Tableau III-1 Phase Fe Sn

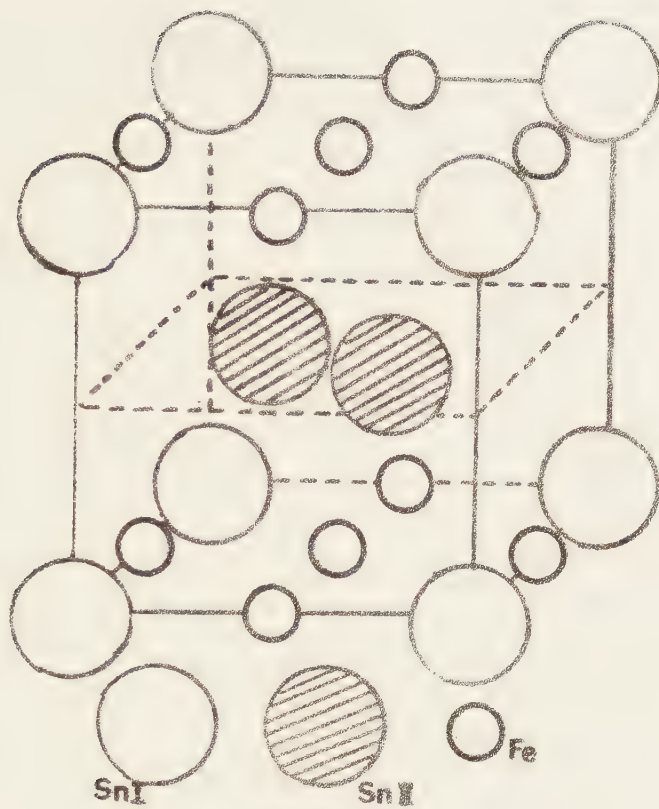


FIG III-1-

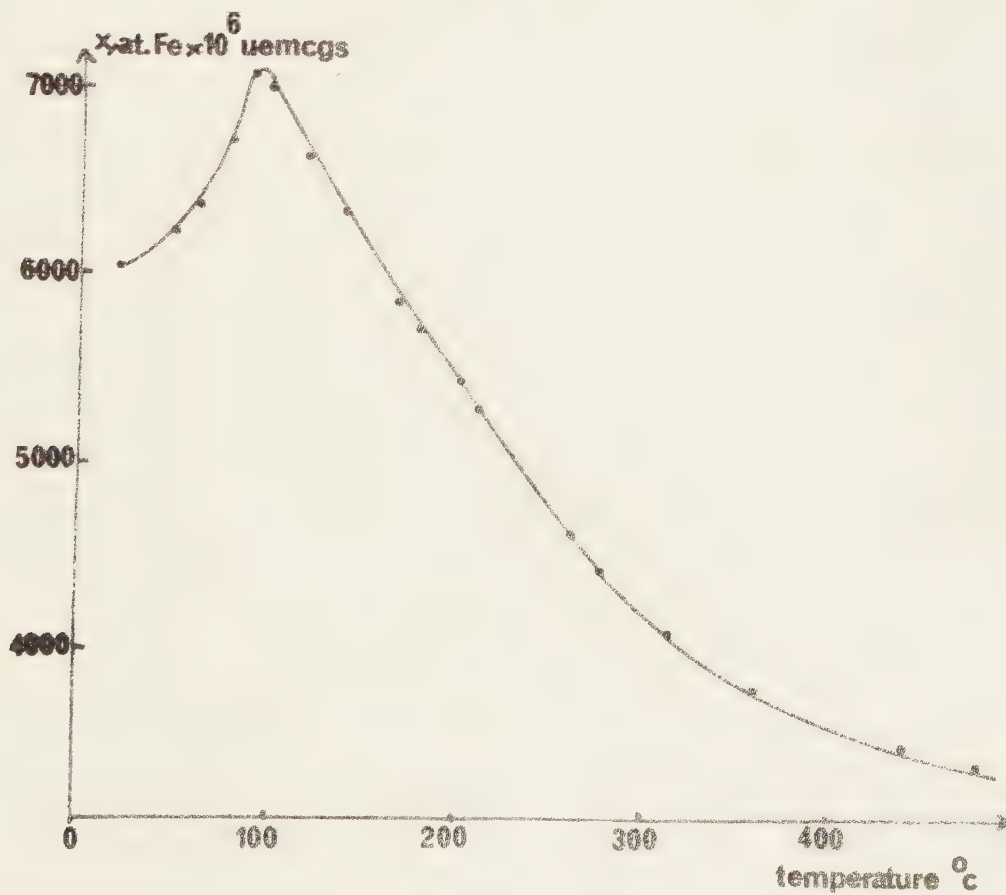


FIG III-2-

Phase	Paramètres + 0,001 Å	Positions équivalentes			
Fe Sn	a = 5,300 c = 4,449	M	1/2	0	0
			0	1/2	0
			1/2	1/2	0
Co Sn	a = 5,279 c = 4,259	Sn I	0	0	0
		Sn II	1/3	2/3	1/2
			2/3	1/3	1/2

Tableau III-2

2°/ Etude de la susceptibilité en fonction de la température

Nous avons mené l'étude thermomagnétique sur des échantillons de teneur atomique en étain légèrement supérieure à 50% soit 50,15 % de façon à éviter la présence d'impuretés ferromagnétiques. Un grand nombre de broyages suivant des recuits à 450°C ont été nécessaires pour éliminer les traces de fer. L'élévation de la température de recuit au-delà de 620°C ne résoud pas le problème puisqu'elle conduit à la formation de la phase Fe_3Sn_2 ferromagnétique. Nous avons considéré que le produit était exempt de traces de fer n'ayant pas réagi avec l'étain sous forme de FeSn ou FeSn_2 lorsque la susceptibilité à 20°C n'évolue plus après deux broyages suivis chacun d'un recuit d'une semaine à 450°C.

...

L'analyse thermomagnétique de FeSn révèle un comportement antiferromagnétique (78). Le point de Néel est de 92°C (fig. III-2).

L'extrapolation de la courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ au-dessus du point de Néel conduit à un moment paramagnétique de $4,95 \mu_{\text{B}}$ /at. de fer et une température de Curie paramagnétique de -280°C .

Après une montée à 480°C , on observe à température ambiante une augmentation de susceptibilité de l'ordre de 1 % qui s'explique par la présence de fer χ due à la décomposition des traces de FeSn_2 .

3°/ Etude par diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons confirme le groupe d'espace B 35 de FeSn. L'écart entre les intensités nucléaires calculées et observées à température ambiante est de 5,4 % (Tabl. III-3). L'examen du diagramme de diffraction (fig. III-3) neutronique obtenu à température ambiante permet d'attribuer à FeSn une maille magnétique deux fois plus grande que la maille chimique selon l'axe C.

L'existence de la raie $0001/2$ dans le diagramme précédent exclut pour l'angle φ entre la direction des spins et l'axe C la valeur 0. L'accord entre les valeurs des intensités magnétiques déduites de l'hypothèse $\varphi = \pi/2$ et les valeurs observées à température ambiante, n'est pas excellent (Tabl. III-4), mais il est difficile de conclure sur ce seul résultat car, non seulement les intensités magnétiques des raies $10\bar{1}1/2$, $0003/2$, $20\bar{2}3/2$ sont très faibles, ce qui entraîne une erreur statistique importante, mais encore le facteur de forme f du fer est mal connu. Cela a rendu nécessaire la réalisation d'un cliché à 4°K .

Le rapport des intensités mesurées à 4°K

$I_{0001/2}/L(\Theta)/I_{0003/2}/L(\Theta)$ vaut 1,64 alors que ce rapport doit être égal au rapport des facteurs de forme $f_{0001/2}^2/f_{0003/2}^2$ soit 1,77

dans l'hypothèse où $\varphi = \pi/2$ (Tabl. III-4). L'hypothèse des spins dans les plans perpendiculaires à l'axe sénaire convient. La colinéarité des spins dans ces plans correspond à l'absence des raies d'indices h ou k semi-entiers.

...

h k l	Θ	$\frac{I_{calc.}}{L(\Theta)}$	$\frac{I_{obs.}}{L(\Theta)}$
100 001	7°65	1140	1583
101	10°80	58	81
110	13°05	327	454
200 111 002	15°20	8900	12371
201 102	15°65		
	17°10	15320	21278
	17°40		
210 112	20°20	1450	2014
	20°60		
211 202	22°05	7300	10116
300	23°05	327	454
R	5,4 %		

Tableau III-3 - Raies nucléaires observées à température ambiante.

Θ	h k l	$\frac{I}{L(\Theta)} \text{ calculé}$ $(e^2 \delta / mc^2)^2 p F^2 \langle q^2 \rangle$	$I/L(\Theta) \text{ obs.}$
3°80	001/2	$0,29 \times 2 \times 0,92 \times 36 S^2 \times 1 = 193$	140
8°42	101/2	$0,29 \times 12 \times 0,64 \times 4 S^2 \times 0,605 = 54$	68
11°65	003/2	$0,29 \times 2 \times 0,52 \times 36 S^2 \times 1 = 109$	126
19°25	203/2	$0,29 \times 12 \times 0,27 \times 36 S^2 \times 0,687 = 234$	260

Tableau III-4 - Raies magnétiques à température ambiante.

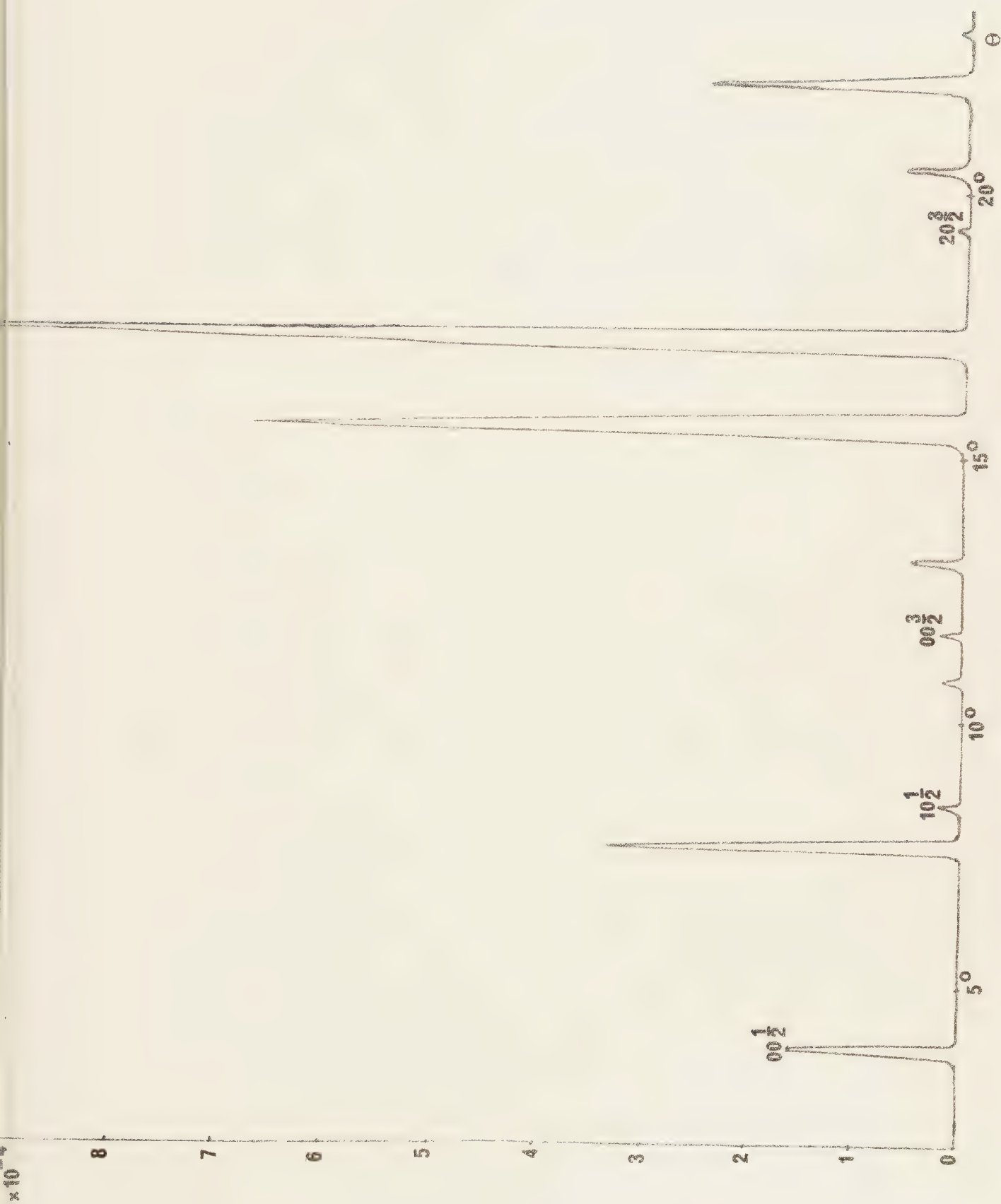


FIG III -3- Diagramme de diffraction neutronique de FeSn

Le moment magnétique du fer se déduit des intensités des raies 0001/2 et 0001, 10 $\bar{1}$ 0 à 4,2° K.

$$\frac{I_{10\bar{1}0} + I_{0001}}{L(\Theta)} \bigg/ I_{0001/2}(\Theta) = \frac{1105}{238}$$

$$\frac{4 \left[p_i f^2 + p_i (3f_{Fe} - f_{Sn})^2 \right]}{0,29 p f^2 \langle q^2 \rangle \sum S_j^2} = \frac{4 \left[6,0,92 + 2 \times 5,16 \right]}{0,29 \cdot 2 \left[S^2 \langle q^2 \rangle f^2 \right] 36}$$

$$S^2 f^2 \langle q^2 \rangle = 0,654 \text{ et en supposant } \langle q^2 \rangle = 1$$

$$\text{il vient : } Sf = 0,81$$

$$S = 0,84$$

$$\mu = 2S = 1,68 \mu_B / \text{at. Fer}$$

La phase FeSn est caractérisée par une alternance antiferromagnétique de plans où les spins des atomes de fer sont tous parallèles et perpendiculaires à l'axe C. Un atome de fer est entouré par 4 fer de même spin et 2 SnI à une distance de 2,65 $\overset{\circ}{\text{A}}$ et par 4 SnII à 2,69 $\overset{\circ}{\text{A}}$ (fig. III-1-4) (Tabl. III-5) le moment magnétique d'un atome de fer étant de 1,68 μ_B .

4°/ Etude par effet Mossbauër

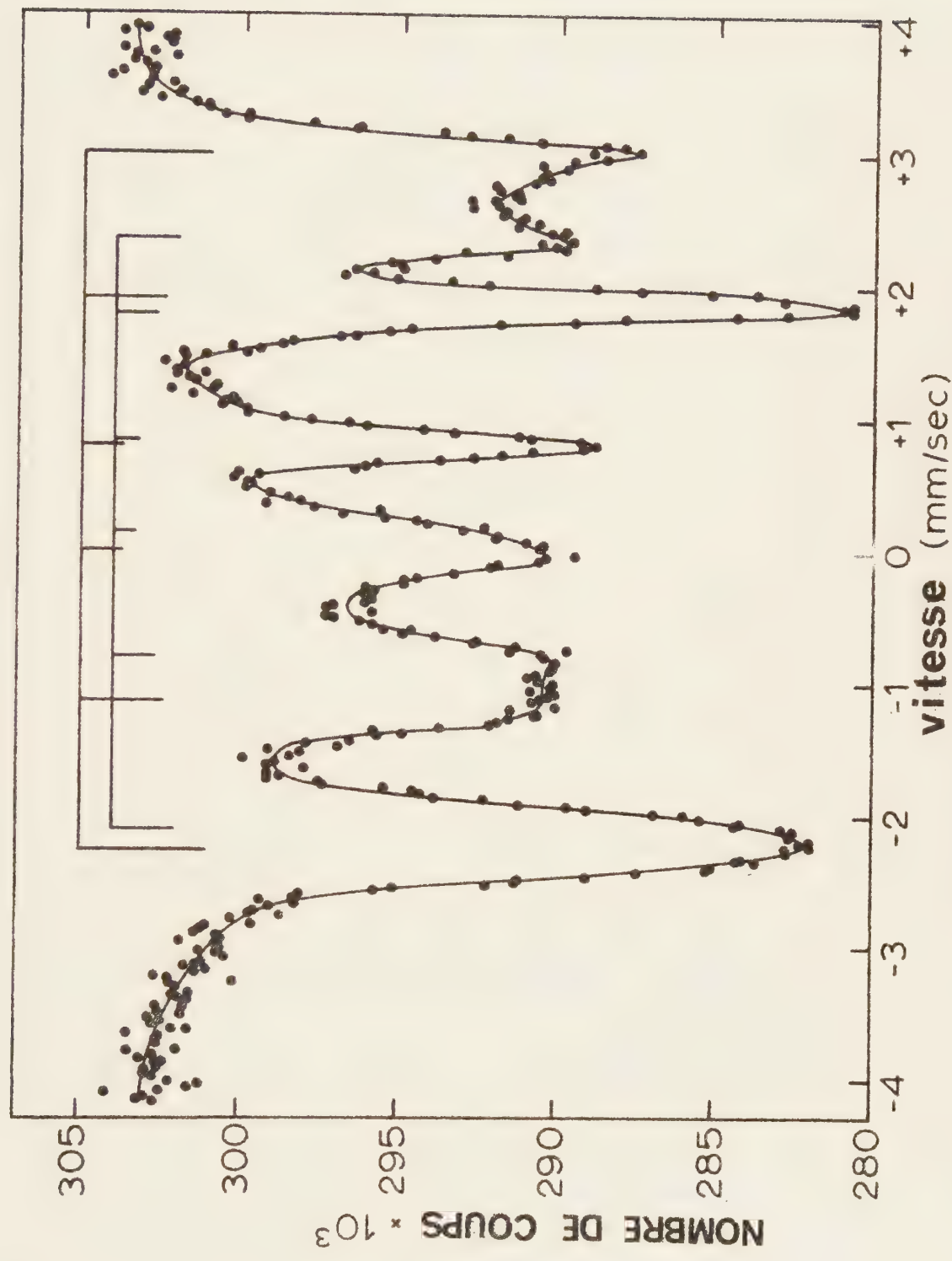
Le spectre obtenu avec la source de fer rend compte de l'antiferromagnétisme de FeSn (67-68). Ce spectre peut être interprété comme la superposition de deux spectres de six raies d'abondance relative 2 et 1 (fig. III-5). La figure III-6 montre l'organisation des plans mixtes Fe-Sn de cote 0001. Bien qu'il n'y ait qu'un seul type cristallographique d'atomes de fer, il est possible de mettre en évidence deux familles d'atomes de fer ayant chacune une orientation particulière de leur moment magnétique avec le gradient de champ électrique G.C.E. Supposons un gradient de champ électrique, de symétrie axiale dirigé selon l'arête a de la maille. La diffraction des neutrons a montré que dans chaque plan 001, les atomes de fer ont tous leur moment parallèle.

Phase	Atome	Nombre de voisins	Distance en Å
FeSn	Fe	4 Fe	2,65 ₀
		2 Fe	4,44 ₉
		2 Sn I	2,65 ₀
		2 Sn II	2,69 ₉
	Sn I	12 Sn II	3,78 ₃
		2 Sn I	4,44 ₉
		6 Fe	2,65 ₀
CoSn	Co	3 Sn II	3,05 ₉
		2 Sn II	4,44 ₉
	Sn I	4 Co	2,63 ₉
		2 Co	4,25 ₉
		2 Sn I	2,63 ₉
		4 Sn II	2,61 ₉
	Sn I	12 Sn II	3,71 ₇
		2 Sn I	4,25 ₉
		2 Co	2,63 ₉
	Sn II	3 Sn II	3,04 ₇
		2 Sn II	4,25 ₉

Tableau III-5

Absorbant: FeSn, Temp. 77°K

Source : Co57 dans Pd, Temp. 300°K



Figm5

Considérons par exemple , pour simplifier l'exposé , que ces moments sont tous dirigés suivant l'axe a puisqu'il est en effet impossible de préciser d'après un diagramme de poudres leur orientation par rapport à a ; les Fe A soit 33% de la totalité des atomes de fer ont leur moment parallèle au gradient de champ électrique tandis que les Fe B - 67 % - ont un spin qui fait un angle Θ de 120° ou 60° avec la direction de ce gradient. Comme l'effet quadrupolaire perturbe l'énergie d'un niveau Zeeman d'une quantité égale à $- \frac{1}{2} m_I + \frac{1}{2} \left| \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \right) \right|$ il s'ensuit que chacune des deux familles d'atomes de fer montre un effet quadrupolaire particulier. Dans une telle hypothèse d'effet quadrupolaire , le champ interne des Fe A est de $139 \text{ KG} \pm 2$ tandis que celui des Fe B est de $167 \text{ KG} \pm 2$. (Tabl. III-6) . Le champ interne n'est donc pas uniquement fonction de l'environnement chimique, il dépend également de l'orientation des atomes voisins par rapport au moment magnétique de l'atome diffusant.

Site	H_{eff} KGauss	δ_{Fe} mm/sec.	ϵ_{Fe} mm/sec.	abondance relative
Fe A	139 ± 2	$0,59 \pm 0,02$	$-0,17 \pm 0,02$	33 ± 5
Fe B	167 ± 2	$0,65 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,02$	67 ± 5
Sn I	49 ± 1	$-0,39 \pm 0,08$	$0,26 \pm 0,08$	33 ± 3
Sn II	$0 + 5 - 0$	$-0,57 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,04$	67 ± 3

Tableau III - 6

Si le gradient de champ électrique est de symétrie axiale en posant que le moment quadrupolaire du fer Q est de $0,33$ barn , le gradient de champ q est égal à $62 \pm 7 \cdot 10^{36} \text{ V/m}^2$. Au-dessus du point de Néel , il est de $95 \cdot 10^{36} \text{ V/m}^2$. Des écarts à la symétrie axiale ne sont , bien sûr , pas impossibles . Il faut noter que si les spins des atomes de fer avaient été dirigés selon l'axe c , l'effet Mossbauer n'aurait montré qu'un spectre simple de six raies.

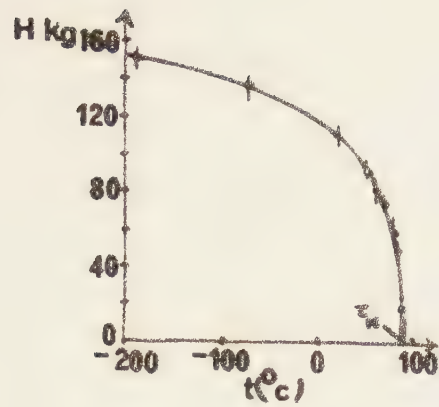


FIG III_7_

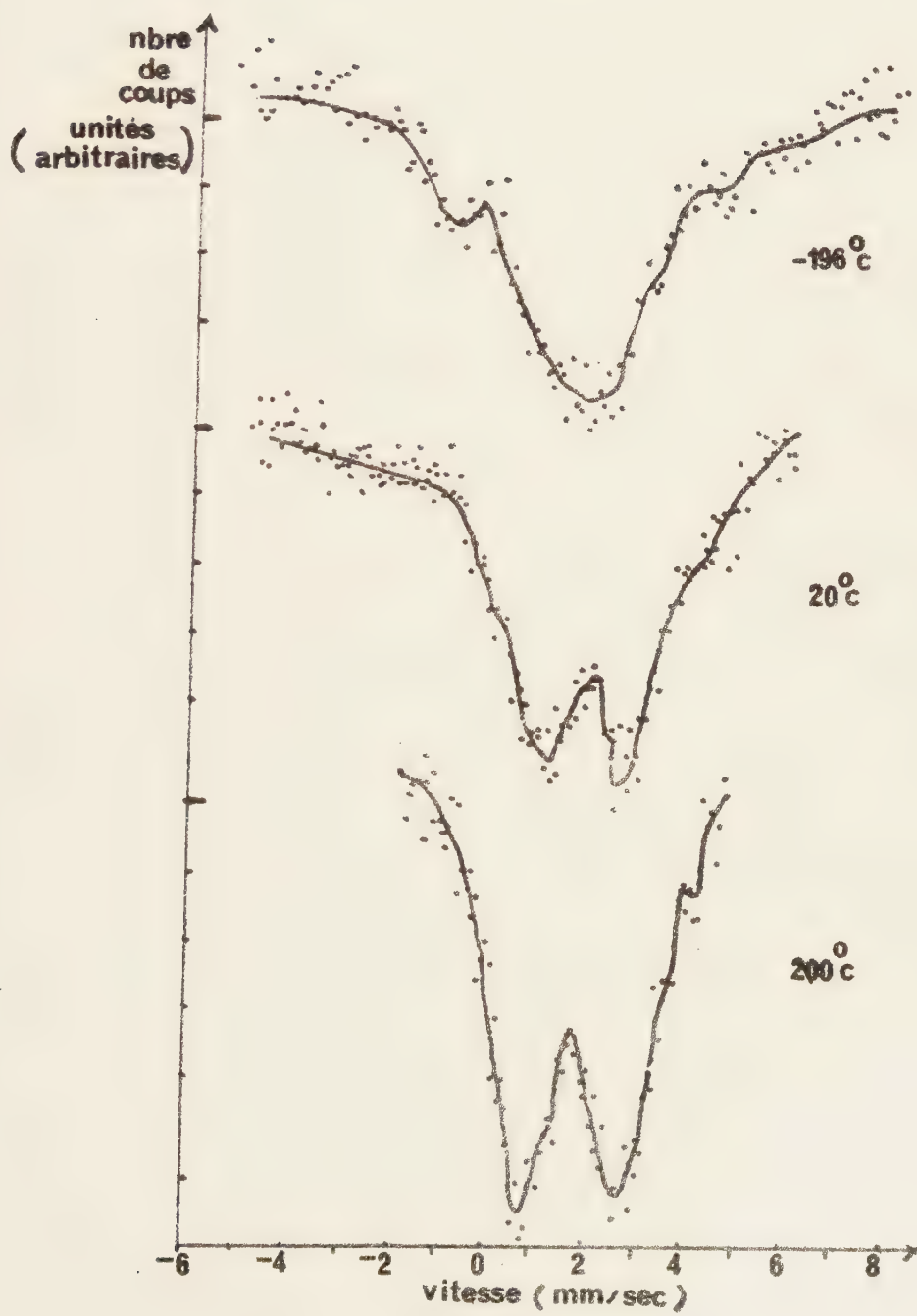


FIG III_8_

Par disparition de la structure magnétique hyperfine du fer en fonction de la température, nous avons mis en évidence un point de Néel à $95 \pm 2^\circ\text{C}$. La courbe de la figure III-7 est obtenue dans l'hypothèse d'un champ moyen.

Le spectre de l'étain (fig. III-8) est en accord avec le modèle proposé : $2/3$ des atomes d'étain ont un champ nul puisqu'ils sont entourés par deux séries de trois fer de spins opposés. Les atomes situés dans les plans de fer montrent un champ de 49 KG.

B/ CoSn

Comme la phase FeSn, la phase CoSn existe à 50 % at. d'étain sans écart de composition. Elle est stable de l'ambiante à 935°C et cristallise dans le système hexagonal B 35 avec les paramètres $a = 5,279 \pm 0,001 \text{ \AA}$ et $c = 4,259 \pm 0,001 \text{ \AA}$ en accord avec ceux de la bibliographie. Un atome de cobalt est entouré par 4 Co et 2 SnI à $2,63_9 \text{ \AA}$ et 4 SnII à $2,61_9 \text{ \AA}$ (Tableau III-2-5-7). CoSn est paramagnétique de Pauli comme le propose W. Michel (35) $\chi_L = 320.10^{-6}$ uemcgs par atome de cobalt.

Le composé NiSn n'existe pas.

C/ Solutions solides $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}$ M = Co ou Ni

— $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Sn}$: l'étude cristallographique des phases $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Sn}$ révèle l'existence d'une solution solide totale (fig. III-9) avec une anomalie dans les valeurs des paramètres pour x compris entre 0,2 et 0,3. Au-delà de $x = 0,3$, la variation est linéaire.

— $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}$: la limite de substitution du fer par le nickel se situe entre $(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{Sn}$ et $(\text{Fe}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{Sn}$. Au-delà de $x = 0,15$, l'analyse cristallographique montre une série de raies supplémentaires appartenant à Ni_4Sn_3 .

L'existence de traces ferromagnétiques n'a pas permis l'étude de la solution solide, cependant, l'effet Mossbauër du composé

$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{Sn}$ donne un champ sur le fer de $|93 \pm 6 \text{ Koe}|$.

...

indices	d _{théorique}	d _{expérim.}	I _{obs.}	I _{calc.}	KI _O - I _C
101	3,1163	3,1163	1813	1070	97
110	2,6395	2,6395	1568	859	18
200	2,2859	2,2860	305	177	14
111	2,2436	2,2436	722	360	27
002	2,1295	2,1295	896	495	15
201	2,0141	2,0151	2498	1409	69
102	1,9304	1,9306	57	22	8
112	1,6574	1,6572	861	443	19
211	1,6012	1,6010	552	292	3
022	1,5581	1,5575	237	91	26
300	1,5239	1,5235	330	169	7
301	1,4348	1,4349	168	84	5
103	1,3558	1,3557			
212	1,3418	-	224	98	21
220	1,3198	1,3197	563	296	6
113	1,2503	1,2503	137	58	15
302	1,2393	1,2390	404	191	25
311	1,2153	1,2155	292	143	13
203	1,2060	-	576	288	24
R	6,2 %				

Tableau III - 7 - Phase CoSn

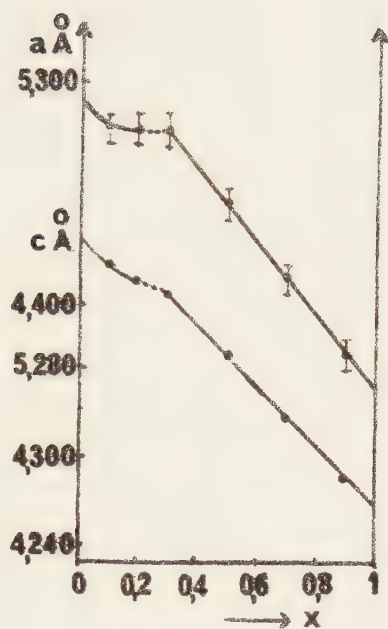


FIG III_9_

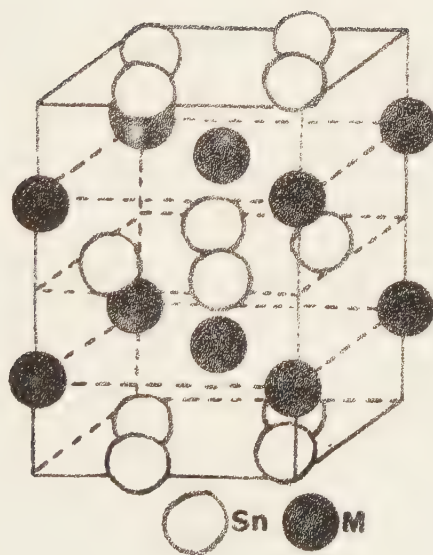


FIG III_10_

II - PHASES $M\text{Sn}_2$ et SOLUTIONS SOLIDES $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}_2$

A/ Etude structurale

1°/ Phase $M\text{Sn}_2$

Les deux phases FeSn_2 et CoSn_2 ne présentent pas d'écart de composition et existent jusqu'à 500°C . Elles sont de structure C16 tétragonale, structure caractérisée par une alternance de plans de métal et d'étain en accord avec les paramètres mesurés par Nial (22) (fig. III-10) (Tabl. III-8).

Phase	Paramètres $\pm 0,001 \text{ \AA}$	Positions équivalentes	
FeSn_2	$a = 6,535$ $c = 5,321$ $x = 0,159$	M	$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} +$ $0\ 0\ \frac{1}{4}\ 0\ 0\ \frac{3}{4}$
CoSn_2	$a = 6,365$ $c = 5,457$ $x = 0,158$	Sn	$x, \frac{1}{2} + x, 0$ $\bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0$ $\frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0$ $\frac{1}{2} - x, x, 0$

Tabl. III-8 - Positions équivalentes dans la structure C 16.

Les intensités rapportées dans les tableaux III-9-10 ont été calculées avec les positions précisées par Wallbaum (36) :

$x = 0,159$ pour FeSn_2 et $x = 0,158$ pour CoSn_2 .

2°/ Solutions solides $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}_2$ M = Co ou Ni

— $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Sn}_2$: l'analyse cristallographique montre l'existence d'une solution solide totale : la structure C 16 est conservée de FeSn_2 à CoSn_2 . La figure III-11 révèle sur une série de mesures à 20°C une anomalie dans la variation des paramètres pour x compris entre 0,2 et 0,3. A partir de $x = 0,3$, les paramètres varient linéairement.

indices	d _{théorique}	d _{expérim.}	I _{calc.}	I _{obs.}	KI _o - I _c
200	3, 2675	3, 2669	472	187	177
002	2, 6605	2, 6615	1863	531	18
211	2, 5615	2, 5612	12398	3405	566
220	2, 3104	2, 3115	571	754	55
112	2, 3056	2, 3062	1994		
310	2, 0665	2, 0669	2145	1518	35
202	2, 0631	2, 0633	3095		
400	1, 6337	--	652	2578	54
312	1, 6320	1, 6320	296		
330	1, 5403	1, 5407	689	229	106
411	1, 5190	1, 5199	2480	1292	299
213	1, 5162	1, 5168	1710		
420	1, 4612	1, 4619	404	141	85
402	1, 3922	1, 3932	1140	321	25
004	1, 3302	--	504	657	157
332	1, 3330	1, 3340	1936		
R	4, 9 %				

Tableau III-9 - Phase FeSn₂

...

indices	d _{théorique}	d _{expérim.}	I _{calc.}	I _{obs.}	KI _o - I _c
200	3,1825	3,1830	302	277	129
002	2,7285	2,7285	1740	301	296
211	2,5237	2,5250	12596	8200	244
112	2,3332	2,3343	2444	1696	211
220	2,2503	2,2511	2319	1573	145
202	2,0714	2,0715	3107	1947	57
310	2,0127	2,0130	579	429	93
312	1,6197	1,6202	557	345	17
400	1,5912	1,5908	265	176	10
213	1,5327	1,5325	591	369	13
330	1,5002	1,5005	2549	1684	81
411	1,4854	1,4859	1507	870	47
420	1,4236	1,4236	408	206	86
402	1,3745	1,3731	556	1166	56
004	1,3642	1,3644	1222		
332	1,3146	1,3147	940	068	27
R	5,6 %				

Tableau III-10 - Phase CoSn₂

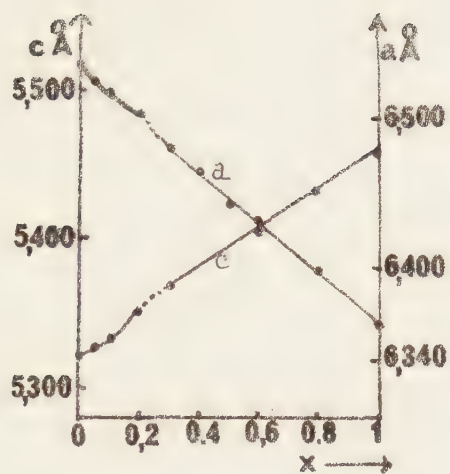


FIG III_11_

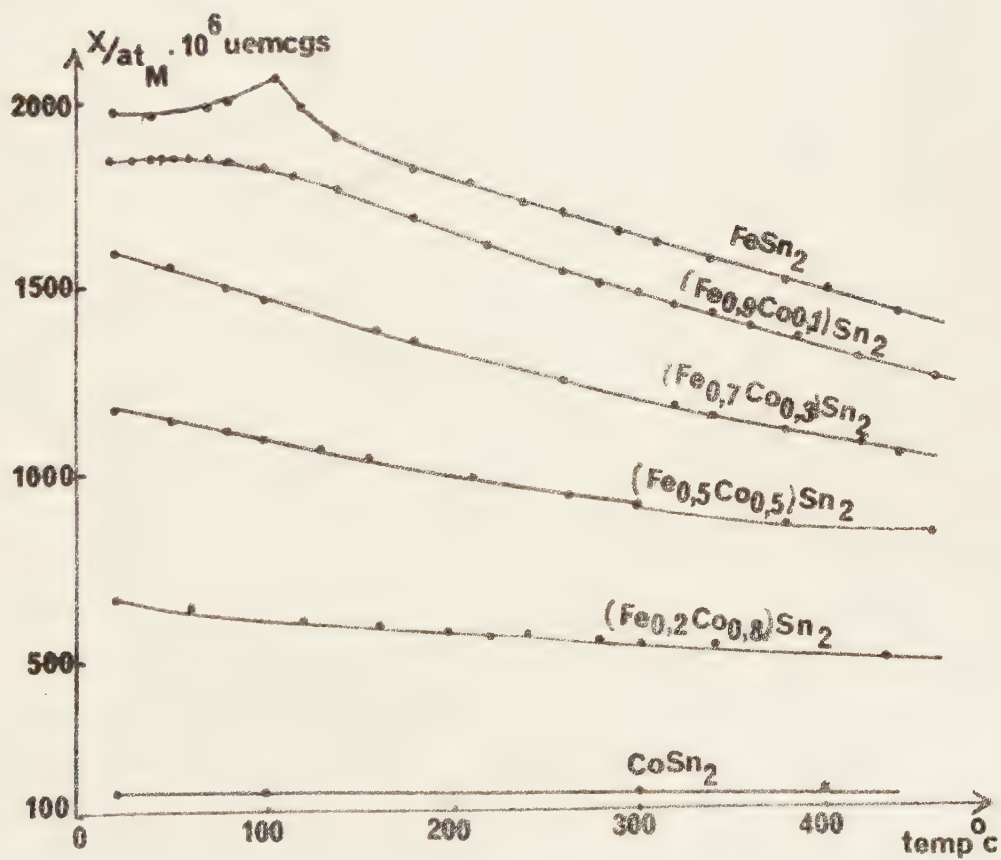


FIG III_12_

— $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_2$: la substitution du fer par le nickel n'est possible que jusqu'à une valeur de x comprise entre 0,1 et 0,15. En effet, les diagrammes X laissent voir à partir de $x = 0,15$ des raies supplémentaires appartenant à la phase Ni_4Sn_3 .

B/ Etude magnétique

1°/ Phases MSn_2

La courbe de susceptibilité de FeSn_2 en fonction de la température montre que FeSn_2 est antiferromagnétique avec une température de Néel de 107°C (fig. III-12). La loi de Curie est vérifiée à partir de 150°C et la pente de la droite $\frac{1}{\chi} = f(T)$ permet de déduire un moment magnétique de $3,45 \pm 0,05 \mu_B$ par atome de fer et une température de Curie asymptotique de -630°C , en accord avec les résultats de Kanematsu (26).

Le tableau III-11 donne les résultats de l'effet Mossbauër sur FeSn_2 à 77°K . Nous avons précisé les valeurs des déplacements isomériques du fer et de l'étain. Les intensités du champ interne sur le fer et l'étain sont les mêmes que celles déterminées par Fabri (28) et Nikolaïev (27).

Source	échantillon	H en KG	δ mm/s	ε mm/s
Co^{57} dans Pd (77°K)	FeSn_2	152 ± 2	$+ 0,73 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,03$
Sn^{119} dans Mg_2Sn (77°K)	FeSn_2	33 ± 2	$- 0,32 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,05$
Co^{57} dans Pd (température ambiante)	$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{Sn}_2$	103 ± 3	$+ 0,56 \pm 0,06$	$+ 0,00 \pm 0,06$
	$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})\text{Sn}_2$	< 50	$+ 0,54 \pm 0,06$	
	$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})\text{Sn}_2$	0	$+ 0,58 \pm 0,06$	$< 0,10$
	$(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{Sn}_2$	87 ± 3	$+ 0,51 \pm 0,06$	$0,01 \pm 0,06$

Tableau III -11

CoSn_2 est paramagnétique de Pauli avec une susceptibilité de 150.10^{-6} uemogs par atome de cobalt.

2°/ Solutions solides $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}_2$ $\text{M} = \text{Co}$ ou Ni

— $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Sn}_2$: l'étude thermomagnétique indique que ces composés sont antiferromagnétiques jusqu'à $x = 0,2$, leur point de Néel diminue avec x . En effet, il est de 75°C pour le composé $(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})\text{Sn}_2$, il se situe entre 40 et 60°C pour l'échantillon $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{Sn}_2$ tandis que $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})\text{Sn}_2$ montre un point de Néel aux environs de 20°C . La précision sur la température de Néel diminue d'ailleurs lorsque le taux de substitution augmente du fait de l'aplatissement des courbes de susceptibilité. De $x = 0,3$ à $x = 0,9$, les échantillons sont paramagnétiques variables. L'abaissement régulier de la température de Curie s'accompagne d'une diminution régulière des moments (Tabl. III-12, fig. III-12).

L'effet Mossbauër confirme l'antiferromagnétisme de la phase $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})\text{Sn}_2$. La faible valeur du champ interne indique que le point de Néel est très proche de la température ambiante (Tabl. III-11).

— $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_2$: $(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{Sn}_2$ est antiferromagnétique : son point de Néel est de 89°C .

L'effet Mossbauër de l'échantillon $(\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10})\text{Sn}_2$ montre un champ interne de 89 KG sur le fer.

Composé	Θ_N	Θ_P	moment en μ_B/at_M	n: nombre Σ célibat.
FeSn_2				
$(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})\text{Sn}_2$	107°C	- 630°C	3,45	2,59
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{Sn}_2$	75°C	- 650°C	3,45	2,59
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})\text{Sn}_2$	30 < θ < 70 au-dessus de l'ambiante	- 670°C	3,35 < μ < 3,45	2,59
		- 750°C	3,42	2,57
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})\text{Sn}_2$		- 830°C	3,24 < μ < 3,31	2,42
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Sn}_2$		- 930°C	3,11 < μ < 3,20	2,35
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})\text{Sn}_2$	paramagnétique	- 1 050°C	3,05 < μ < 3,18	2,25
$(\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6})\text{Sn}_2$	variable	- 1 140°C	2,87 < μ < 3,04	2,16
$(\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8})\text{Sn}_2$		- 1 460°C	2,75 < μ < 2,78	1,92
$(\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9})\text{Sn}_2$		- 1 880°C	2,18 < μ < 2,27	1,48
$(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{Sn}_2$	89°C	- 670°C	3,40	2,54

Tableau III-12

C/ Discussion

La figure III-13 met en évidence l'environnement d'un fer dans le composé FeSn_2 tel que l'établit la diffraction de neutrons (29). La structure C16 ne contient qu'un seul type de fer et un seul type d'étain : un fer a deux voisins fer à spin parallèle au sien, à $2,66_0 \text{ \AA}$ et 8 voisins étain à $2,79_2 \text{ \AA}$. Le champ hyperfin observé sur l'étain est inattendu puisque les quatre proches voisins d'un étain font partie de chaînes métalliques de spins respectivement antiparallèles (Tabl. III-13). Il faut supposer que les liaisons Fe-Sn sont disposées asymétriquement de telle sorte que les atomes d'étain engageraient une liaison résonnante avec chaque rangée ferromagnétique d'atomes de fer.

Dans le cas de CoSn_2 , un cobalt a 2 voisins cobalt à $2,72_8 \text{ \AA}$ et 8 voisins étain à $2,75_8 \text{ \AA}$ (Tabl. III-13).

Nous pouvons admettre une coordinence du métal de transition de 10 dans la structure C16. Cependant, en toute rigueur, dans le cas de la phase FeSn_2 , il y a lieu de différencier les distances Fe-Fe et Fe-Sn alors que les distances Co-Co et Co-Sn sont presque identiques. Ces constatations s'accordent avec le fait que l'organisation magnétique n'est pas la même dans les deux cas : l'antiferromagnétisme de FeSn_2 suggère en effet l'existence d'interactions métalliques préférentielles tandis que le faible paramagnétisme constant de CoSn_2 pourrait être le fait de tous les voisins du métal de transition. Dans la substitution $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Sn}_2$, la brusque variation des paramètres cristallins confirme également le changement d'organisation magnétique.

L'extrapolation dans la zone antiferromagnétique de la partie linéaire de la courbe représentant la variation du volume de la maille cristalline en fonction du taux de substitution, montre que les distances interatomiques d'une organisation paramagnétique sont supérieures à celles d'une organisation antiferromagnétique. De l'éloignement des atomes les uns des autres résulte en effet un couplage magnétique plus faible.

La faible amplitude de l'anomalie du paramètre a a montré que la disparition de l'antiferromagnétisme est liée à l'éloignement des plans d'étain par rapport aux plans de fer et non à l'éloignement des fers de spins opposés, ce qui justifie bien le rôle important de l'étain dans le couplage antiferromagnétique de FeSn_2 .

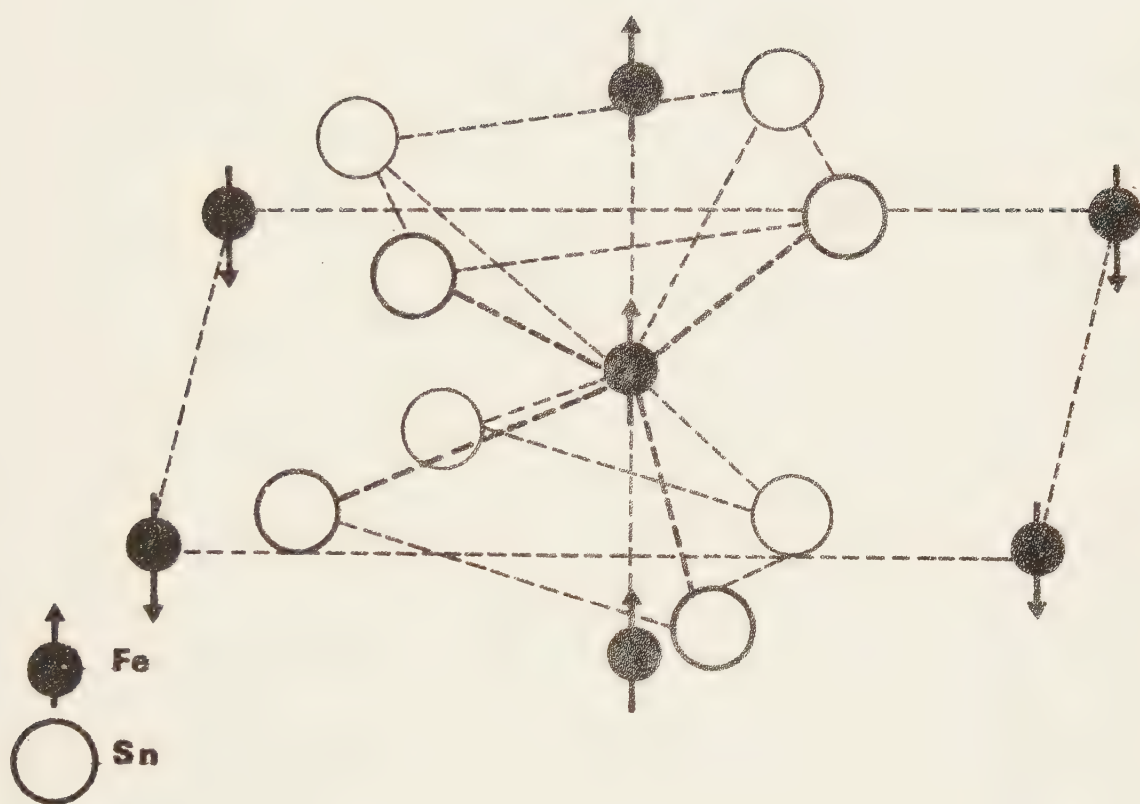


FIG III_13_

phase	Atome	nombre de voisins	distances en Å
FeSn ₂	Fe	2 Fe $\longrightarrow$ 2 Fe $\longrightarrow$ 4 Fe $\longleftarrow$ 8 Sn	2,66 ₀ 5,33 ₃ 4,62 ₀ 2,79 ₂
	Sn	4 Sn 2 Sn 1 Sn 4 Sn 4 Fe $\begin{matrix} \longrightarrow & \longrightarrow \\ \longleftarrow & \longleftarrow \end{matrix}$	3,37 ₆ 3,14 ₈ 2,93 ₉ 3,47 ₈ 2,79 ₂
CoSn ₂	Co	2 Co 2 Co 4 Co 8 Sn	2,72 ₈ 5,47 ₇ 4,49 ₉ 2,75 ₈
	Sn	4 Sn 2 Sn 1 Sn 4 Sn 4 Co	3,39 ₁ 3,19 ₂ 2,84 ₄ 3,38 ₉ 2,75 ₈

Tableau III-13

III - CONCLUSIONS SUR LE 3ème CHAPITRE

Nous avons précisé les propriétés des phases MSn et MSn₂ (M = Fe , Co) et de leurs solutions solides (Fe_{1-x}M_x)Sn (Fe_{1-x}M_x)Sn₂ (M = Co ou Ni).

— Les phases FeSn et FeSn₂ sont antiferromagnétiques tandis que les composés isomorphes CoSn et CoSn₂ sont paramagnétiques constants .

— La coordinence du métal de transition est de 10 dans les deux structures , cependant , l'écart à la symétrie sphérique est plus grand pour FeSn et FeSn₂ que pour CoSn et CoSn₂ , ce qui traduit la différence d'organisation magnétique.

— Nous avons pu voir que les propriétés structurales et magnétiques des solutions solides (Fe_{1-x}M_x)Sn d'une part et des solutions solides (Fe_{1-x}M_x)Sn₂ d'autre part , sont très voisines.

— La substitution du fer par un métal de transition de son groupe dans le cas des composés riches en étain est complète lorsque le substituant forme avec l'étain un composé isomorphe .

— Le passage de l'organisation antiferromagnétique à l'organisation paramagnétique s'accompagne d'une variation brusque des paramètres cristallins.

...

CHAPITRE IV

ETUDE DES COMPOSES Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 et Fe_3Sn_2

ET DES SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION

$$(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3 \quad \text{où } \text{M} = \text{Co} \text{ ou } \text{Ni}$$

Les trois phases Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 , Fe_3Sn_2 sont métastables à température ambiante : elles doivent être trempées depuis leur température de préparation pour éviter l'apparition des phases FeSn et FeSn_2 .

Elles sont toutes les trois ferromagnétiques ; afin de préciser les propriétés des phases Fe_3Sn et Fe_5Sn_3 nous avons tenté de substituer le fer par un métal de son groupe puisque les diagrammes Co-Sn et Ni-Sn présentent des phases isomorphes : Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 et Co_3Sn_2 .

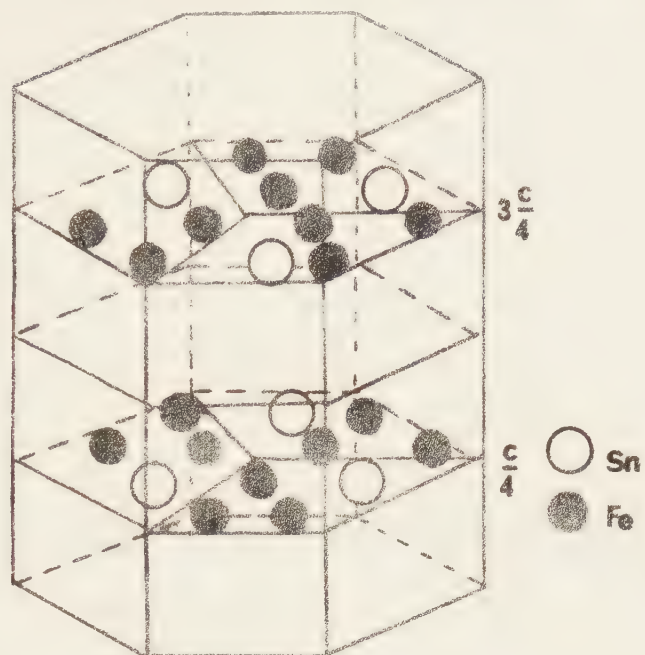
I - ETUDE DE LA PHASE Fe_3Sn

1°/ Etude structurale

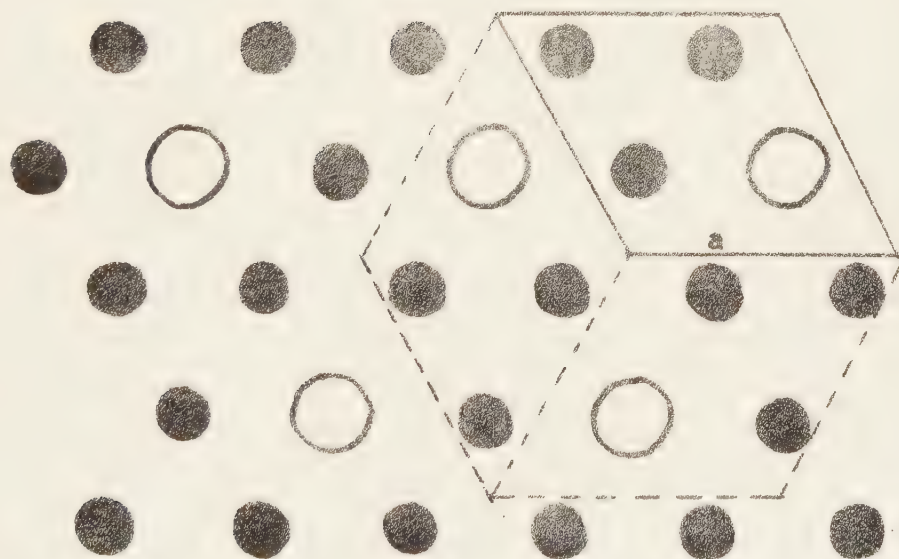
L'analyse cristallographique d'alliages de teneur atomique en étain comprise entre 24 et 24,5 %, trempés depuis la zone de température 750°C - 870°C, montre une phase pure hexagonale de type $D0_{19}$. Avant 24%, les raies de la solution solide $\propto$ Fe-Sn sont en présence de celles de Fe_3Sn ; au-delà de 24,5 % de 750°C à 780°C, les raies de la phase Fe_3Sn_2 coexistent avec celles de la phase hexagonale $D0_{19}$. Elles sont remplacées par celles de la phase Fe_5Sn_3 au-dessus de 780°C. Nous avons retrouvé les dimensions de la maille données par Nial (22) : $a = 5,458 \text{ \AA}$, $c = 4,361 \text{ \AA}$ (fig. IV-1 a) ; les intensités des raies de diffraction ont été calculées avec le paramètre x déterminé par cet auteur (Tabl. IV-1 -2).

2°/ Etude magnétique

L'analyse thermomagnétique de Fe_3Sn met en évidence un point de Curie à 470°C. Le moment magnétique à saturation par atome de fer



(a)



(b)

FIG IV_1_

Elément	Position équivalente			Voisin	Distance
Sn	1/3	2/3	1/4	6 Fe	2,69
	2/3	1/3	3/4	6 Fe	2,73
Fe	x	2 x	1/4	4 Fe	2,73
	$\bar{x}$	2 $\bar{x}$	3/4		
	2 $\bar{x}$	$\bar{x}$	1/4	2 Sn	2,73
	2 x	x	3/4	4 Fe	2,69
	x	$\bar{x}$	1/4		
	$\bar{x}$	x	3/4	2 Sn	2,69
	x = 0,840				

Tableau IV-1 - Position des atomes et distances dans la structure $D0_{19}$ de Fe_3Sn

h k l	dthéorique	dexpérim.	Icalc.	Iobs.	KI ₀ - I _c
101	3,2052	3,2051	571	1251	4
110	2,7290	2,7287	225	505	4
200	2,3633	2,3631	498	1067	15
002	2,1805	2,1805	516	963	80
201	2,0778	2,0771	1975	4345	6
102	1,9799	1,9796	30	57	4
210	1,7865	1,7866	61	164	14
112	1,7035	1,7035	114	300	20
211	1,6532	1,6533	125	376	45
202	1,6026	1,6025	270	606	5
300	1,5755	1,5755	44	123	12
103	1,3894	1,3892	59		
212	1,3819	1,3818	53	836	40
220	1,3645	1,3645	307		
310	1,3109	-	10	-	-
302	1,2770	-	50	136	11
311	1,2554	-	88	240	20
203	1,2382	-	354	842	23
R	5,8 %				

Tableau IV-2 - Structure $D0_{19}$ - Fe_3Sn

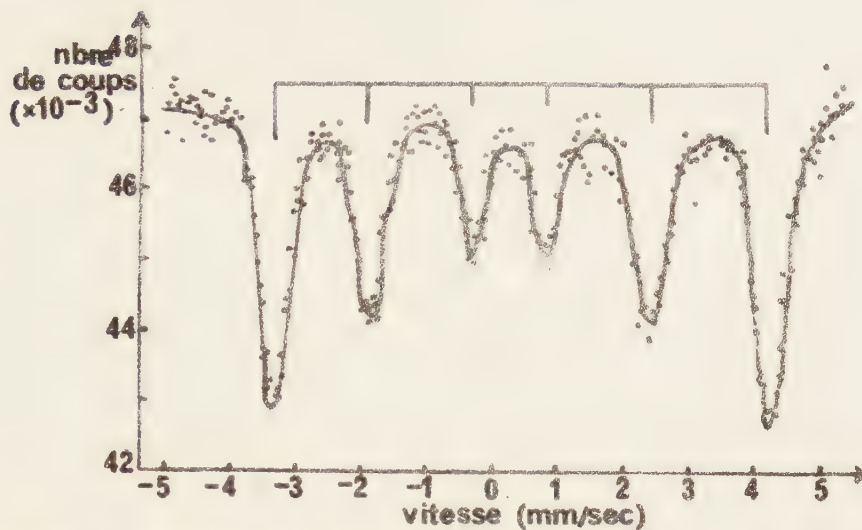


FIG IV-2- spectre Mössbauer de Fe_3Sn à 100°C (source de Fer)

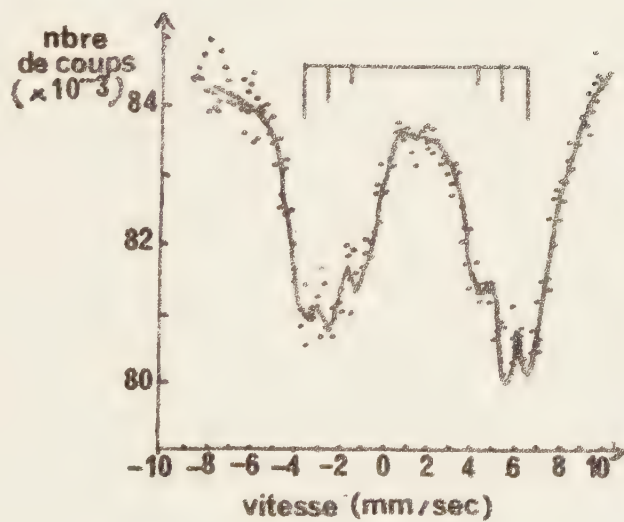


FIG IV-3- spectre Mössbauer de Fe_3Sn à 20°C (source d'étain)

est de $2,27 \pm 0,02$ B. Les spectres Mossbauër sur le fer et l'étain (fig. IV-2-3) sont parfaitement résolus en un spectre de six raies montrant un seul champ sur le fer et l'étain (Tabl. IV-3)

Source	H KG (77° K)	δ (mm/s) (77° K)	ξ (mm/s) (77° K) $\frac{1}{4} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1) / 2$
Fe ⁵⁷	$- 268 \pm 2$	$0,53 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$
Sn ¹¹⁹	$- 103 \pm 2$	$- 0,86 \pm 0,04$	$0,02 \pm 0,04$

Tableau IV-3

Il apparaît clairement que les moments magnétiques des atomes de fer sont dirigés selon l'axe C. La figure IV-1-b montre la disposition des atomes dans les plans de cote $1/4$ et $3/4$. Cet arrangement est le même que celui des plans mixtes Fe-Sn de la phase FeSn. Si la direction des moments des atomes de fer avait été celle de l'axe a, il y aurait eu deux familles de fer d'orientation champ magnétique-champ électrique différente. Un spectre pris sur le fer à 800°C , là où le composé est stable et paramagnétique, montre un effet quadrupolaire 2ξ égal à $0,16 \begin{pmatrix} + 0,01 \\ - 0,02 \end{pmatrix} \text{mm/s}$ en parfait accord avec la valeur du déplacement des raies Zeeman dans l'état ferromagnétique : ce fait prouve bien que l'axe principal du gradient de champ électrique G.C.E. peut être confondu avec la direction des moments magnétiques.

L'application d'un champ magnétique extérieur de 17 KG diminue les intervalles hyperfins du fer d'environ 6%, tandis que ceux de l'étain diminuent de 20 %. Fe_3Sn est donc ferromagnétique et les champs magnétiques internes sont négatifs.

3°/ Substitution du fer dans Fe_3Sn

Le fer ne peut être substitué dans Fe_3Sn : l'analyse cristallographique d'échantillons $(\text{Fe}_{0,9}\text{M}_{0,1})_3\text{Sn}$ où M = Co ou Ni, recuits 15 jours à 800°C et trempés, montre à côté des raies de la phase Fe_3Sn non modifiées, les raies d'une phase $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ B 8 et les raies du fer.

Il en est de même pour le titane, le manganèse, le cuivre, en accord avec les résultats déjà obtenus avec le vanadium (79). Bien que les diagrammes Ti-Sn, V-Sn, Mn-Sn montrent à 800°C une phase DO_{19} , la phase Fe_3Sn non substituée est toujours en présence d'une phase B8 substituée et du fer.

II - ETUDE DE LA PHASE Fe_5Sn_3

Nous avons repris l'étude de la zone du diagramme Fe-Sn, entre 35% et 50%at.d'étain en explorant le domaine de température de 750°C à 950°C. Nous avons mis en évidence l'existence d'une phase $B8_2$ de composition correspondant à Fe_5Sn_3 , lacunaire en fer qui subit différentes évolutions structurales, accompagnées de modifications de propriétés physiques.

Afin de préciser la nature de cette phase, nous avons été amenés à substituer le fer par le nickel et le cobalt; ces deux métaux donnent en effet avec l'étain une phase M_3Sn_2 du type $B8_2$ lacunaire en métal.

A/ Etude de la phase Fe_5Sn_3

1°/ Domaine d'existence et évolution structurale

Suivant le traitement thermique précédant la trempe, trois structures δ_1 , δ_2 et δ_3 peuvent être mises en évidence. Les paramètres de ces phases sont donnés dans le tableau IV-4. Les diagrammes de rayons X d'échantillons de teneur en étain comprise entre 37 et 38 révèlent, après un recuit de 4 jours à des températures variant de 840°C à 860°C, suivi d'une trempe, une phase pure du type B8 que nous appellerons δ_1 .

Lorsque le temps de recuit atteint 7 jours dans la même zone de température, les rayons X mettent en évidence, juxtaposée au système de raies d'une phase B8, une série de raies beaucoup plus faibles. L'ensemble des raies peut être interprété dans le système hexagonal (tabl. IV-5). Nous désignerons cette phase par le symbole δ_2 . Après un recuit de un mois à 840°C, suivi d'une trempe, les paramètres de la phase δ_2 restent inchangés.

Température de recuit avant trempe	Temps de recuit	Paramètres en Å $\pm 0,001$	Volume en Å
840°C < T < 860°C	4 jours δ_1	a = 4,224 c = 5,222 c/a = 1,236	80,685 $\pm$ 0,055
	7 jours δ_2	a' = 4a a' = 4 x 4,217 c/a = 1,244 c = 5,245	80,765 $\pm$ 0,055
	1 mois δ_2	a = 4 x 4,217 c = 5,245	
880°C < T < 890°C	4 jours δ_3	a = 4,230 c = 5,208 c/a = 1,231	80,695 $\pm$ 0,055
	10 jours δ_1	a = 4,224 c = 5,222	
	17 jours δ_1	a = 4,224 c = 5,222	
900°C < T < 910°C	1 mois δ_3	a = 4,230 c = 5,208	

Tableau IV - 4

Indices	d _{théorique}	d _{expériment.}	Intensité obs. en unités arbitraires	I _c HYP(1)	KI _O -I _c HYP(1)	I _c HYP(2)	KI _O -I _c HYP(2)	I _c HYP(3)	KI _O -I _c HYP(3)
400	3,6520	3,6513	336	573	13	1302	716	2298	1701
230	3,3519	3,3512	très faible						
140	3,1877	3,1884	très faible						
401	2,9970	2,9970	3149	5778	279	4730	764	3763	1832
231	2,8241	2,8248	très faible						
002	2,6225	2,6227	603	1314	261	1766	714	2285	1214
102	2,5812	2,5807	très faible						
250	2,3392	2,3393	très faible						
302	2,3110	2,3110	très faible						
431	2,1837	2,1845	très faible						
042	2,1302	2,1300	4074	5914	1200	5542	1566	5181	2057
440	2,1085	2,1095	3630	7395	1056	7395	1061	7395	946
161	2,0504	2,0506	très faible						
261	1,8901	1,8903	très faible						
432	1,7711	1,7718	très faible						
081	1,7246	1,7236	671	1258	87	1052	118	864	328
271	1,6907	1,6916	très faible						
442	1,6434	1,6440	1170	2050	7	2679	637	3391	1312
223	1,6150	1,6150	très faible						
403	1,5769	1,5763	636	925	185	778	331	644	486
560	1,5316	1,5324	très faible						
082	1,4978	1,4978	1166	1853	183	1693	341	1630	441
004	1,3115	1,3118	288	550	47	531	29	531	19
803	1,2631	1,2635	350	529	81	451	159	379	242
842	1,2215		1884	3643	353	3513	226	3386	39
1200	1,2173								
444	1,135								
1202	1,104		2873	4573	444	4890	123	5240	136
R				11,6		19,4		30,0	

Tableau IV - 5

Pour des teneurs en étain inférieures à 37 %, la phase $\text{Fe}_3\text{SnD}_{0,19}$ est en présence de la forme δ_1 ou δ_2 . Dès 38 %, les raies de la phase B 8 coexistent avec celles de l'étain.

Par refroidissement d'échantillons δ_2 , il est possible de maintenir cette phase de 840°C jusqu'à 780°C, mais, au-dessous de 820°C, pour des teneurs en étain égales à 38 % à côté du système de raies de la phase δ_2 apparaissent les raies de la phase Fe_3Sn_2 .

Après un recuit de 4 jours entre 880°C et 890°C, suivi d'une trempe, les rayons X permettent de déceler pour une teneur en étain de 37 à 37,5 %, une phase B 8 désignée par δ_3 (Tabl. IV-6). Après des temps de recuit de 10 ou 17 jours, suivis d'une trempe, les paramètres tendent vers ceux de δ_1 . Entre 900°C et 910°C, après un mois de recuit suivi d'une trempe, d'échantillons de taux d'étain égale à 37 et 37,5% n'est apparue que la forme δ_3 . Pour des teneurs en étain inférieures à 37%, entre 880°C et 910°C, les raies du fer sont en présence de δ_3 . Au-delà de 37,5 %, les raies de l'étain sont en présence de celles de δ_3 .

Au-dessus de 910°C, la phase δ_3 se décompose en donnant du fer α en solution solide avec l'étain et de l'étain.

Le tableau IV-4 et la figure IV-4 rassemblent ces divers résultats. En résumé, la zone d'existence de la phase Fe_5Sn_3 se situe de 37 à 37,5% et Sn de 780°C à 910°C. La valeur des paramètres des trois formes δ_1 , δ_2 , δ_3 , montre qu'un recuit prolongé avant trempe diminue a et augmente c mais le volume de la maille reste sensiblement constant.

indices	d _{théorique}	d _{expérim.}	Intensités obs. en unités arbitraires	I _C HYP(1)	KI _O -I _C HYP(1)	I _C HYP(2)	KI _O -I _C HYP(2)	I _C HYP(3)	KI _O -I _C HYP(3)
100	3,6629	3,6620	439	573	112	1302	842	2298	1828
101	2,9963	2,9961	5114	5778	408	4730	634	3763	1699
002	2,6040	2,6049	1311	1314	62	1766	391	2285	885
102	2,1224	2,1228	5487	5914	153	5542	213	5181	680
110	2,1150	2,1148	7294	7395	263	7395	255	7395	395
201	1,7279	1,7281	1417	1258	229	1052	433	864	648
112	1,6418	1,6422	1918	2050	36	2679	667	3391	1342
013	1,5688	1,5692	1175	925	308	778	454	644	610
202	1,4982	1,4988	2137	1853	390	1693	548	1630	652
004	1,3020	1,3026	635	550	116	531	130	531	147
203	1,2600	1,2601	618	529	119	451	186	379	280
212	1,2225								
300	1,2210		3005	3643	487	3513	361	3386	176
114	1,1091								
302	1,1054		4079	4573	291	4890	612	5240	883
R				8, 2		15, 7		27, 8	

Tableau IV - 6

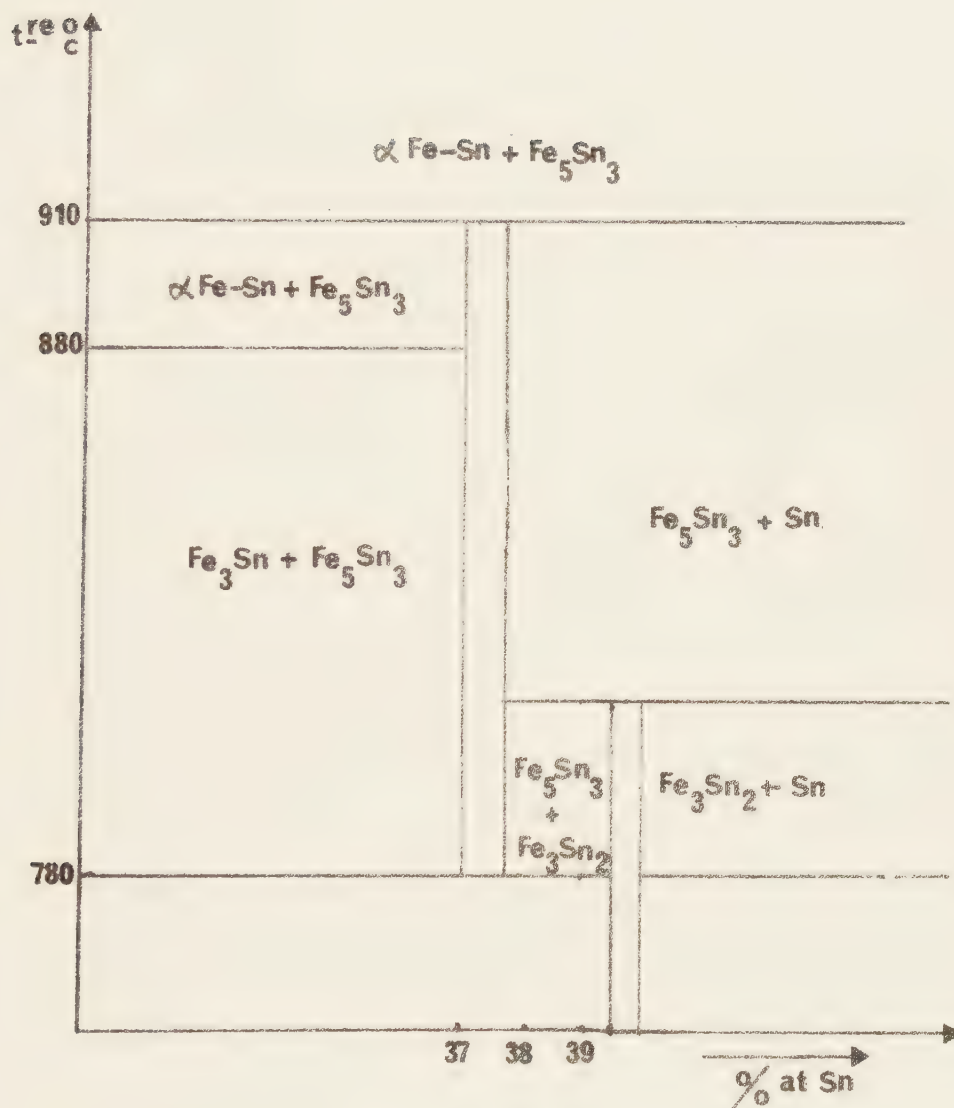


FIG IV-4-

2° / Organisation cristalline de la phase Fe_5Sn_3

L'évolution structurale de Fe_5Sn_3 est marquée par les formes limites δ_3 et δ_2 , la forme δ_1 n'apparaissant que comme une des étapes intermédiaires entre δ_2 et δ_3 . C'est pourquoi, nous avons limité notre étude à la forme δ_3 d'une part et δ_2 d'autre part.

Nous avons supposé comme le proposait Nial (22) que l'organisation des atomes dans la maille répondait au groupe d'espace $D_{6h}^{4/}$ (Tabl. IV-7 - fig. IV-5a). Pour chaque forme δ_2 et δ_3 , nous avons d'abord déterminé la nature de l'écart stoechiométrique par rapport à la composition Fe_2Sn , en confrontant densités expérimentales et densités théoriques calculées dans l'hypothèse de substitution d'atomes de fer par des atomes d'étain et dans l'hypothèse de formation de lacunes.

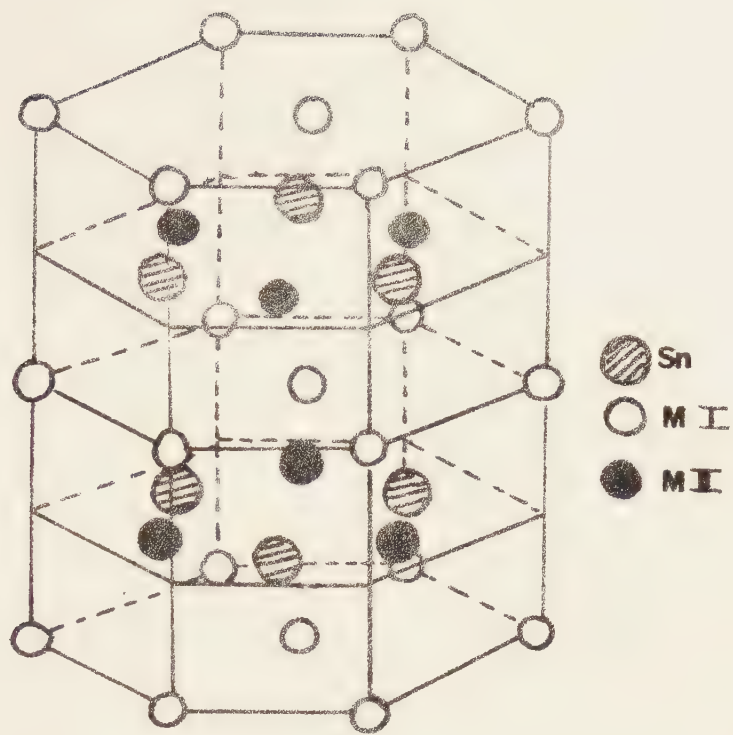
Ayant établi que ces phases étaient lacunaires par cette comparaison, nous avons essayé de définir la distribution des lacunes en comparant les intensités théoriques et expérimentales.

Si tous les sites de la maille cristalline dans le modèle $D_{6h}^{4/}$ étaient occupés, le nombre d'atomes dans chaque position de Wyckoff serait de 2 et la phase répondrait à la formule $\text{Fe}_{12}\text{Sn}_6$. Elle correspond, en fait, à la formule $\text{Fe}_{10}\text{Sn}_6$; nous avons calculé les intensités des raies de diffraction dans les trois hypothèses suivantes :

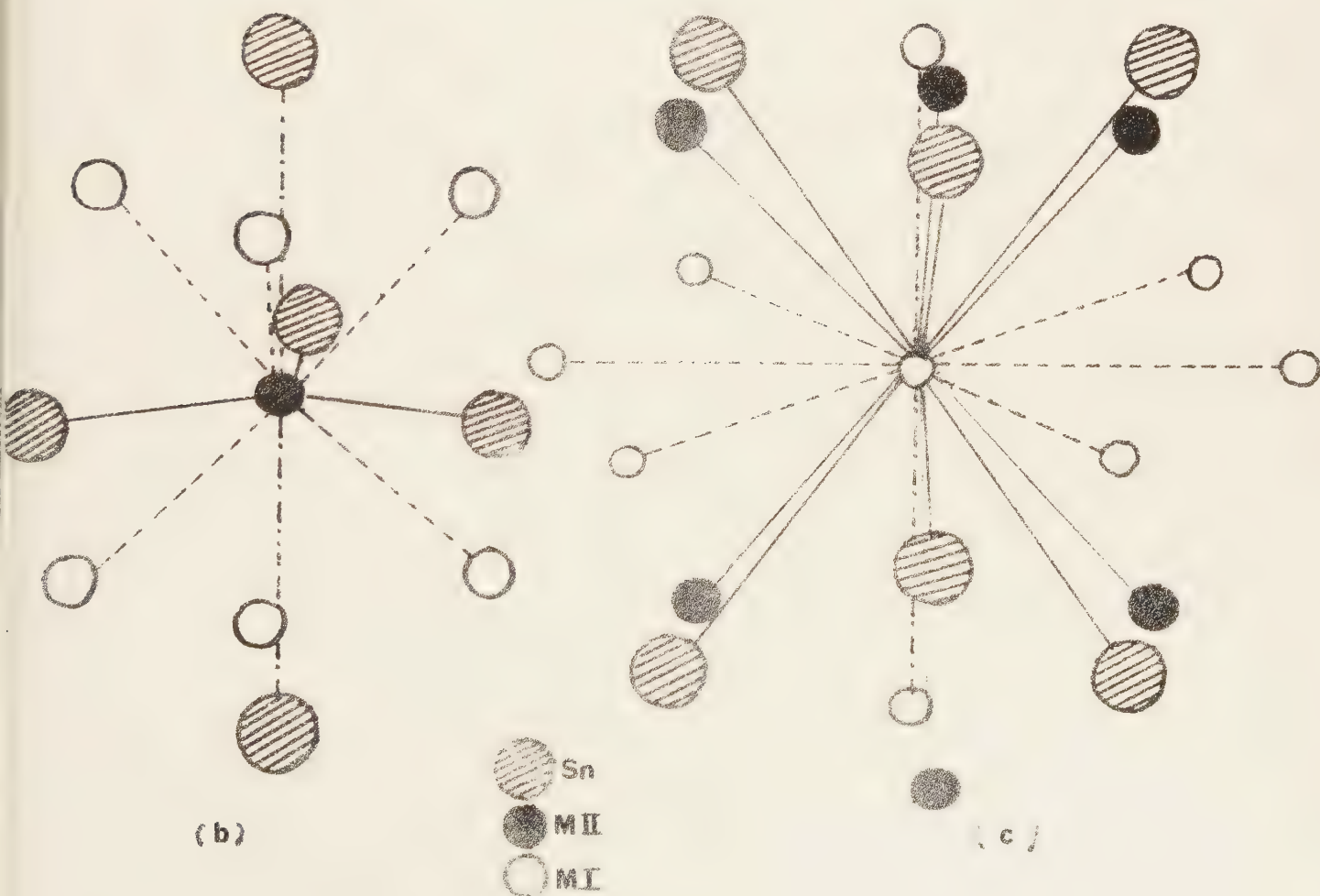
- 1/ lacunes de Fe II : les sites a (Fe I) sont totalement occupés et il reste 1,333 atome en position c (Fe II).
- 2/ lacunes également réparties en sites a et c : soient 1,666 atome dans chaque position.
- 3/ lacunes de Fe I : 2 atomes en site c et 1,333 atome en position a.

a/ Etude de δ_3

Des mesures de densité sur un échantillon de teneur en étain égale à 37,5% ont conduit à une densité expérimentale de 8,54. La densité théorique dans l'hypothèse de lacunes de fer est de 8,66 alors que, dans l'hypothèse de substitution d'atomes de fer par des atomes d'étain, elle est de 9,78. La structure est lacunaire en fer.



(a)



(b)

(c)

atome	nombre	site	positions équivalentes	conditions de réflexion	distance	voisin	nombre
Fe I	2	$\bar{a} \ 3 \ m$	0 0 0	$l = 2 \ n$	$c/2$	Fe I	2
					$(a^2/3 + c^2/16)^{1/2}$	Sn	6
			0 0 $1/2$		$(a^2/3 + c^2/16)^{1/2}$	Fe II	6
Fe II	2	$c \ 6 \ m_2$	$1/3 \ 2/3 \ 1/4$	$si \ h - k = 3n$	$(a^2/3 + c^2/16)^{1/2}$	Fe I	6
			$2/3 \ 1/3 \ 3/4$		$a \sqrt{3/3}$	Sn	3
					$c/2$	Sn	2
Sn	2	$\bar{d} \ 6 \ m_2$	$1/3 \ 2/3 \ 3/4$	$l = 2 \ n$	$c/2$	Fe II	2
			$2/3 \ 1/3 \ 1/4$		$a \sqrt{3/3}$	Fe II	3
					$(a^2/3 + c^2/16)^{1/2}$	Fe I	6

Tableau IV - 7

Le tableau IV-6 montre que le meilleur accord entre intensités calculées et intensités observées est obtenu dans le cas de lacunes de Fe II. R est en effet minimal dans ce cas et égal à 8,2 alors que les autres valeurs seraient de 15,7 dans le cas de l'équirépartition des lacunes en sites a et c (hypothèse 2) et de 27,8 dans le cas des lacunes de Fe I (hypothèse 3).

b/ Etude de δ_2

La densité expérimentale de la forme δ_2 est de 8,57 ce qui laisse penser comme dans le cas de la forme δ_3 que la structure est lacunaire en fer. Les diagrammes X montrent une série de raies de "structure" voisines de celles de la forme δ_3 et une série de raies faibles de surstructure. Les mesures d'intensité menées sur les raies de "structure" permettent de conclure à l'existence de lacunes de Fe II, ce qui correspond à une organisation voisine de celle de la forme δ_3 . Dans cette hypothèse $R = 11,6$ alors que dans les hypothèses 2 et 3, R est respectivement égal à 19,4 et 30,0 (Tabl. IV-5).

c/ Discussion

L'étude cristallographique des deux formes δ_2 et δ_3 montre qu'il faut la considérer comme du type $B8_2$ avec lacunes de métal en position II, c'est-à-dire écrire non pas Fe_5Sn_3 mais $Fe_3(I)Fe_2(II)\square(II)Sn_3$ ou $Fe_5\square Sn_3$.

Dans le cas de la forme δ_3 , les lacunes se répartissent statistiquement dans les plans $1/4$ et $3/4$. L'existence de raies supplémentaires sur les diagrammes de la forme δ_2 , en continuité avec les résultats de Nial sur les phases Ni_3Sn_2 et Co_3Sn_2 est compatible avec l'apparition d'un ordre dans la répartition des lacunes. De plus, le fait que le paramètre a_2 de la maille principale soit inférieur au paramètre a_3 est en accord avec l'hypothèse d'ordre. La diminution de a_2 entraîne une augmentation de c_2 par rapport à c_3 et le volume de la maille $B8$ principale reste constant, ce qui est logique puisque les deux formes existent pour une même teneur en étain avec un même taux de lacune en position homologue.

3°/ Etude magnétique

a/ Mesure des points de Curie et des moments magnétiques

L'analyse thermomagnétique d'une phase δ_3 montre un point de Curie de $359 \pm 3^\circ\text{C}$. Il est de 333°C pour δ_1 et de $315^\circ\text{C} \pm 3^\circ$ pour la forme δ_2 . En conséquence, le point de Curie diminue quand la "forme surstructure" apparaît. Nous n'avons pas noté de variations de moments magnétiques entre les différentes formes. Compte-tenu des erreurs expérimentales, nous avons mesuré un moment de $2,10 \mu_B/\text{at. de Fer} \pm 0,02 \mu_B$.

b/ Etude par effet Mossbauër

La figure IV-6 montre les spectres obtenus sur le fer dans le cas des deux formes extrêmes δ_2 et δ_3 . Au moins trois champs ont pu être mis en évidence sur chaque forme. Le tableau IV-8 montre les intensités et les abondances relatives dans l'hypothèse de l'existence de trois champs. Les abondances sont données dans le cas de δ_3 en supposant des intensités identiques à celles de la forme δ_2 .

Les spectres obtenus pour ces deux composés montrent des pics larges, ce qui laisse supposer qu'il s'agit de champs moyens autour desquels peuvent s'adjoindre plusieurs composantes.

L'application d'un champ magnétique externe diminue l'intensité des trois champs. Les trois champs internes sont donc négatifs et la phase Fe_5Sn_3 est bien ferromagnétique et non ferrimagnétique.

Les spectres d'étain montrent un élargissement des raies ce qui permet de penser qu'il existe plusieurs sites d'étain. Nous n'avons pu mesurer qu'un champ moyen de -74 KG sur la forme δ_2 .

Les déplacements isomériques δ des spectres de fer et d'étain de la forme δ_2 , ainsi que les valeurs de l'effet quadrupolaire (ϵ), sont seuls mentionnés dans le tableau IV-8.

c/ Interprétation des résultats

Nous avons essayé d'interpréter les champs internes sur le fer compte tenu de l'existence de deux types d'atomes de fer et de lacunes de fer.

...

Absorbant: Fe_5Sn_3 , Temp. 77°K
Source : Co^{57} dans Pd, Temp. 300°K

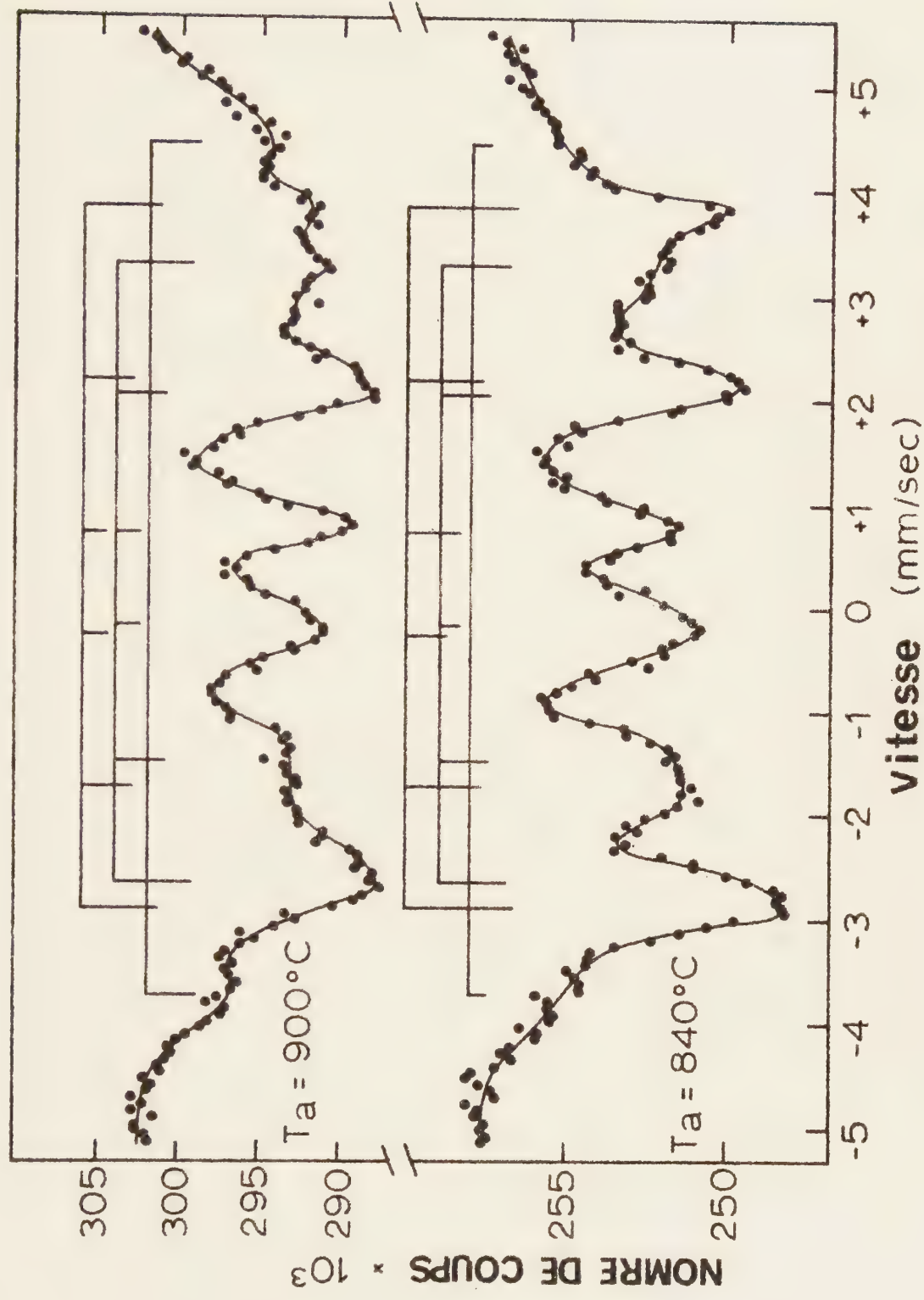


Fig. 6-

phase	$\Theta_C \pm 3^\circ C$	Mat. Fe $\pm 0,02$	site de Fer (77°K)					site d'étain	
			H		δ_{mm}/s	ϵ_{mm}/s	H(KG)	δ_{mm}/s	
			intensité en KG	abondance %					
χ_3	359°	2,10	2 champs égaux à $H_1 = -255 \pm 15$	25 ± 5			plusieurs sites		
			$H_2 = -195 \pm 5$	38 ± 5					
			3 champs égaux à $H_3 = -204 \pm 4$	37 ± 5					
χ_2	315°	2,10	$H_1 = -255 \pm 15$	10 ± 5			plusieurs sites H moyen = -74 ± 6 à 4° K	$-1,0 \pm 0,1$	
			$H_2 = -195 \pm 5$	36 ± 7					
			$H_3 = -204 \pm 4$	54 ± 7					

Tableau IV - 8

Considérons d'abord la forme χ_3 . Les atomes de Fe II, soit 40% de la totalité des atomes de fer, possèdent 6 voisins proches Fe I et 5 voisins proches Sn (fig. IV-5-b). Les atomes de Fe I (60%) possèdent deux voisins Fe I et un nombre n de voisins Fe II, n pouvant varier de 6 à 0 (fig. IV-5-c). Un calcul de probabilité permet de donner la proportion des Fe I ayant 6, 5, ..., 0 voisins Fe II (Tabl. IV-9).

Le tableau IV-8 montre, en supposant l'intensité des champs identiques dans les deux formes χ_2 et χ_3 , que l'abondance du champ H_2 reste constante. Comme la coordinence des Fe II et le nombre d'atomes Fe II sont les mêmes dans les deux cas, il est possible d'attribuer le champ H_2 aux atomes de Fe II. Les champs H_1 et H_3 peuvent alors être affectés aux atomes de Fe I. Nous avons en effet mis en évidence dans les différents alliages FeSn - et nous le verrons lors du Vème chapitre - que le champ interne dépend de la coordinence : H_{Fe} est proportionnel au nombre de premiers voisins fer et inversement proportionnel à la racine carrée du nombre total de premiers voisins. Il en résulte que les atomes de fer ayant le plus grand nombre de voisins fer montreront le champ interne le plus intense.

Le tableau IV-9 montre que 0,52₈ et 1,57₈ de la totalité des 10 atomes de fer de $Fe_{10}Sn_6$, sont des atomes de Fe I (Fe I A) ayant 8 et 7 voisins fer : nous leur attribuerons donc le champ H_1 le plus intense qui peut, d'après la largeur des raies, être constitué de 2 champs voisins de -255 KG ; le champ H_3 compatible avec l'existence de trois champs de l'ordre de -204 KG sera le fait de 3,79₂ atomes de Fe I (Fe I B) ayant 6, 5, 4, voisins fer. Les Fe I (C) ayant 3 et 2 voisins fer sont en nombre trop faible pour être mis en évidence.

Dans le cas de la forme χ_2 , l'apparition de raies supplémentaires sur les diagrammes de rayons X laisse supposer l'existence d'un ordre dans l'organisation des lacunes de Fe II. Nous pouvons suggérer puisque l'abondance du champ H_3 augmente au détriment du champ H_1 que le nombre d'atomes Fe I_A diminue au profit des atomes Fe I_B.

Notons enfin que la présence du champ sur l'étain dans les deux formes χ_2 et χ_3 se concilie avec la coordinence élevée de l'étain en atomes de fer. Il est difficile d'expliquer la diminution du point de Curie entre

Atome	Probabilité d'environnement	Nombre d'atomes (rapporté à Fe ₁₀ Sn ₆)	Voisins	Nombre	Distances	Proportion de Fer participant aux champs	Abondance expérimentale	Intensité
Fe II	100%	4	Fe I Sn Sn	6 3 2	2,769 2,443 2,604	40%	38 ⁺ ₅	-195 ⁺ ₅
Fe I (A)	8,8%	0,528	Fe I Fe II Sn	2 6 6	2,604 2,769 2,769	21,0%	25 ⁺ ₅	2 champs ~ égaux à -255 ⁺ ₁₅
Fe I (A)	26,3%	1,578	Fe I Fe II Sn □	2 5 6 1	2,604 2,769 2,769 2,769			
Fe I (B)	33,0%	1,980	Fe I Fe II Sn □	2 4 6 2	2,604 2,769 2,769 2,769	37,9%	37 ⁺ ₅	3 champs ~ égaux à -204 ⁺ ₅
Fe I (B)	22,0%	1,320	Fe I Fe II Sn □	2 3 6 3	2,604 2,769 2,769 2,769			
Fe I (B)	8,2%	0,492	Fe I Fe II Sn □	2 2 6 4	2,604 2,769 2,769 2,769			
Fe I (C)	1,6%	0,096	Fe I Fe II Sn □	2 1 6 5	2,604 2,769 2,769 2,769		invisible	
Fe I (C)	0,1%	0,006	Fe I Fe II Sn □	2 0 6 6	2,604 2,769 2,769 2,769		invisible	

Tableau IV-9

les formes δ_3 et δ_2 uniquement par l'évolution des distances Fe I - Fe I.
 - $d_{\text{FeI} - \text{FeI}} = 2,60_4$ dans le cas de δ_3 , $d_{\text{FeI} - \text{FeI}} = 2,62_2$ dans le cas de δ_2 - il est possible d'en rendre compte en invoquant également la disparition d'un certain nombre de Fe I_A dans la forme δ_2 .

B/ Etude des ternaires $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ ($\text{M} = \text{Co}$ ou Ni) préparés à 840°C

En raison des difficultés d'obtention de la forme δ_3 qui ne peut se former sans risque d'évolution structurale qu'à 900°C - 910°C , températures proches de la limite d'existence de la phase, nous avons choisi de traiter les ternaires $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ au moins une semaine à 840°C de façon à favoriser la substitution dans la forme δ_2 .

Nous avons préparé une série d'alliages $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ ($\text{M} = \text{Ni}$ ou Co) pour une teneur en étain de 37,5 at. %. Les recuits suivis d'une trempe ont été de 15 à 21 jours à 840°C . Avant l'étude des propriétés magnétiques et structurales des ternaires, nous avons déterminé les limites d'existence ainsi que les paramètres cristallins des phases Ni_3Sn_2 et Co_3Sn_2 préparées à 840°C et trempées.

1°/ Etude des phases Ni_3Sn_2 et Co_3Sn_2

L'étude cristallographique montre que le domaine d'existence de la phase Ni_3Sn_2 s'étend à 840°C de 37,5% at. Sn à 42,5 %at. Sn. Les paramètres évoluent avec la teneur en étain de $a = 4,125 \text{ \AA}$ $c = 5,190 \text{ \AA}$ à $a = 4,056 \text{ \AA}$ $c = 5,123 \text{ \AA}$.

Nous avons retrouvé le domaine d'existence de Co_3Sn_2 énoncé dans la bibliographie ainsi que les paramètres

$$\begin{array}{ll} a = 4,116 \text{ \AA} & \text{du côté riche en cobalt} \\ c = 5,177 \text{ \AA} & \\ a = 4,096 \text{ \AA} & \text{du côté riche en étain} \\ c = 5,161 \text{ \AA} & \end{array}$$

2°/ Etude cristallographique des phases $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ ($\text{M} = \text{Co}$ ou Ni)

a/ Solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{Sn}_3$

Les diagrammes de rayons X montrent jusqu'à $x = 0,5$ une phase pure du type B 8. Les raies supplémentaires caractéristiques de δ_2

n'apparaissent pas , même après 21 jours de recuit. Au-delà de $x = 0,5$, la présence des raies du fer prouve que le système est hétérogène.

Pour $x = 0,1$, ces paramètres prennent les valeurs suivantes : (fig. IV-7)

$$a = 4,225 \text{ \AA}$$

$$c = 5,222 \text{ \AA}$$

en continuité avec les paramètres de la forme χ_3 de Fe_5Sn_3 où les lacunes sont statistiquement réparties. Le facteur R est en effet minimum et égal à 7,2 dans l'hypothèse de lacunes M II (Tableau IV-10) alors qu'il est de 17,0 dans l'hypothèse d'équirépartition et de 27,9 dans l'hypothèse de lacunes de M I.

Au-delà de $x = 0,1$, les paramètres diminuent jusqu'à la limite $x = 0,5$.

b/ Solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{Sn}_3$

De même que pour la solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{Sn}_3$, les diagrammes de rayons X mettent en évidence une série de raies du type B 8 , les raies supplémentaires caractéristiques de χ_2 disparaissent dès que la substitution commence. Pour $x = 0,4$, l'existence des raies de fer montre que le domaine est polyphasé. Les paramètres de l'échantillon $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_5\text{Sn}_3$ sont également en continuité avec ceux de χ_3 de Fe_5Sn_3 ; l'hypothèse de lacunes du type M II est encore confirmée . R est en effet minimum et égal à 8,6% (Tabl. IV-10) alors que dans les autres hypothèses il est de 14,1 et 26,4 % . De $x = 0,1$ à $x = 0,4$, les paramètres diminuent régulièrement (fig. IV-7).

3°/ Etude magnétique des phases $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ M = Co ou Ni

a/ Solution solide $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{Sn}_3$

Les points de Curie et les moments par atome de métal (fig. IV-8-9) diminuent régulièrement en fonction du taux de nickel x , confirmant la limite mise en évidence par l'analyse cristallographique.

La complexité du spectre Mossbauër du fer dans ces solutions solides , apportée d'une part par la substitution du fer par le nickel , d'autre part par la répartition statistique des lacunes n'a permis que de déterminer un champ moyen. Le spectre de l'échantillon $(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_5\text{Sn}_3$

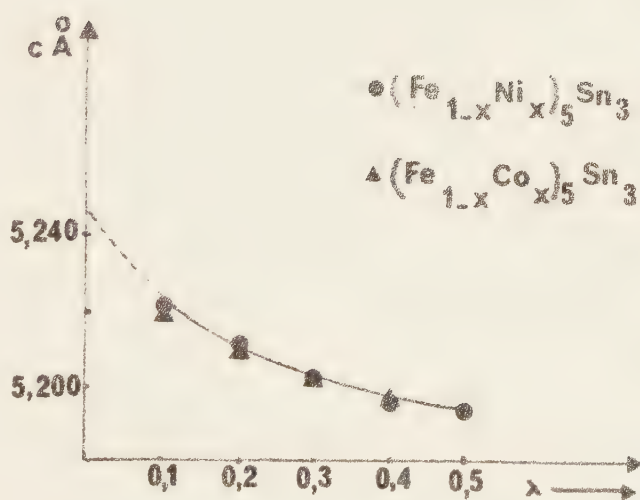
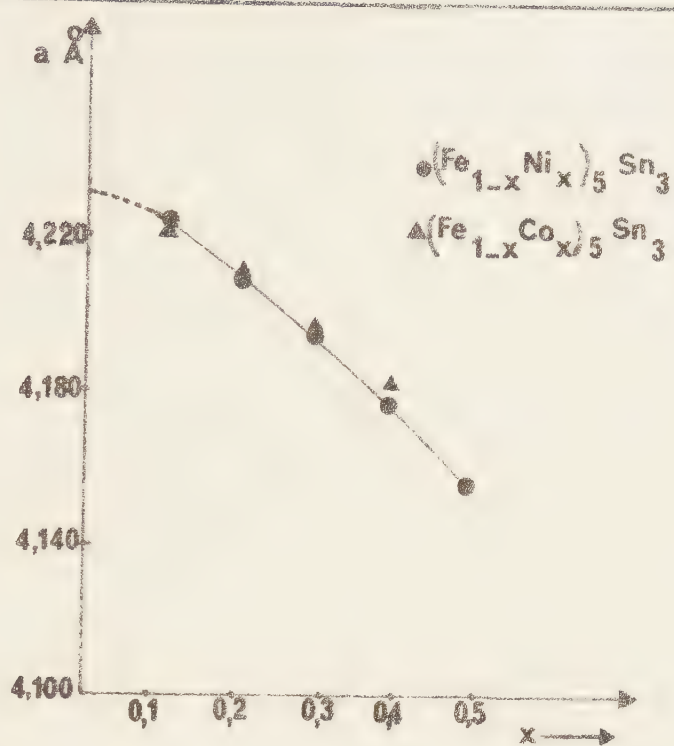


FIG-IV-7

Indices	$(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_5\text{Sn}_3$						$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_5\text{Sn}_3$					
	Intensités en unités arbitraires	I_c HYP(1)	KL_O-I_c HYP(1)	I_c HYP(2)	KL_O-I_c HYP(2)	KL_O-I_c HYP(3)	Intensités en unités arbitraires	I_c HYP(1)	KL_O-I_c HYP(1)	I_c HYP(2)	KL_O-I_c HYP(2)	KL_O-I_c HYP(3)
100	75	548	38	127	440	2311	1719	556	270	1283	444	2316
101	741	5692	105	4622	983	3664	3079	5722	309	4657	829	3709
002	149	1306	140	1766	539	2299	1122	1309	67	1766	371	2290
102	366	6044	732	5662	889	5290	547	5599	254	5617	205	5249
110	930	7548	120	7548	133	7548	190	7500	155	7500	55	7500
201	183	1238	193	1028	255	839	605	1246	16	1037	241	797
112	257	2109	0	2679	735	3409	1380	2041	74	2679	534	3402
013	138	905	174	760	284	625	464	915	159	847	343	635
202	230	1901	102	1784	44	1670	145	1883	477	1767	626	1655
004	62	542	57	542	148	542	52	542	147	538	161	538
203	59	519	58	441	5	367	98	523	80	444	167	371
212	433	3743	354	3604	328	3473	54	3706	461	3573	253	3443
300												
114	523	4645	553	4972	1015	5339	1210	4615	644	4941	916	3501
302												
R			7,2	17,0	27,9	8,6	14,1	26,4				

Tableau IV - 10

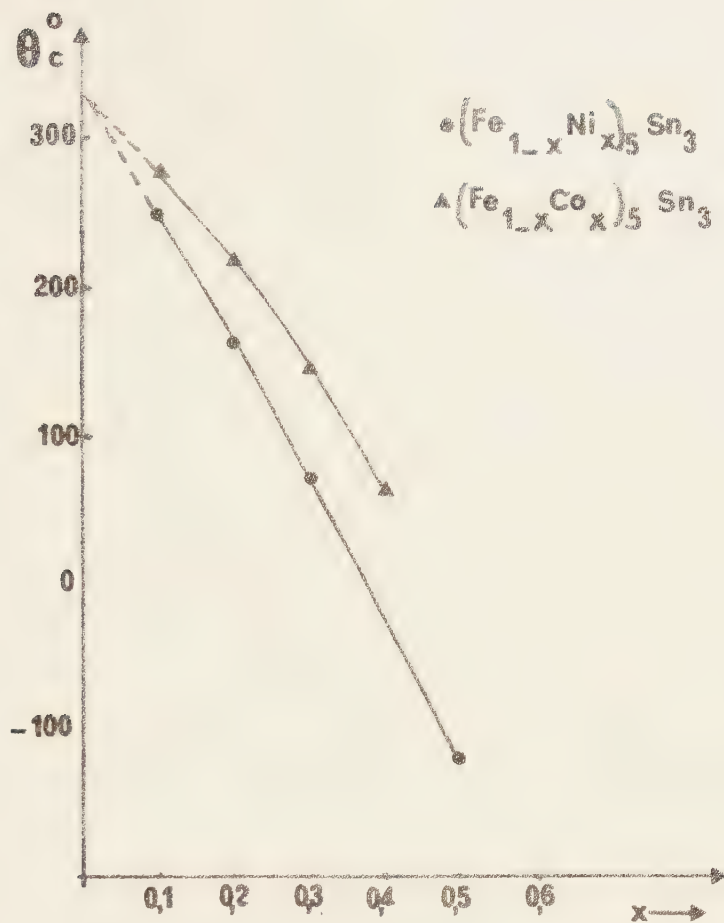


FIG-IV-8-

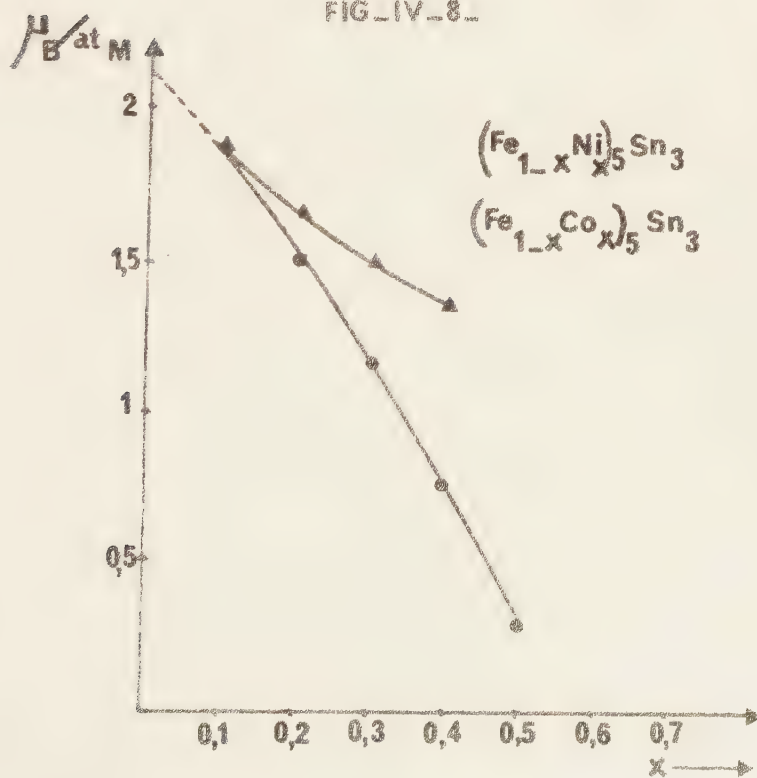


FIG-IV-9

s'apparente cependant à celui de la phase χ_3 .

Les champs internes moyens sur le fer et l'étain diminuent régulièrement (fig. IV-10) en accord avec la limite de solubilité.

Le déplacement isomérique de l'étain augmente en fonction du taux de substitution du fer par l'étain (fig. IV-II) ce qui peut être relié au fait que la densité d'électrons augmente puisque le nombre d'électrons apportés par le nickel est plus grand que celui apporté par le fer, le fer semble moins sensible à l'effet de la substitution (fig. IV-12).

b/ Solution solide $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_5\text{Sn}_3$

Comme dans le cas de la substitution du fer par le nickel, les points de Curie et les moments par atome de métal diminuent régulièrement en fonction de x . Cette évolution est cependant moins rapide, le cobalt ayant un moment magnétique supérieur à celui du nickel (fig. IV-8-9).

Le spectre Mossbauër de la phase $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_5\text{Sn}_3$ est aussi très voisin de celui de la forme χ_3 .

4°/ Discussion des résultats

Mesures cristallographiques et mesures magnétiques prouvent que la limite de substitution du fer par le cobalt est légèrement inférieure à celle de la solution solide $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_5\text{Sn}_3$. Ce résultat est en accord avec le fait que la phase Co_3Sn_2 existe pour une teneur en étain de 41 alors qu'à 840°C le domaine d'existence de la phase Ni_3Sn_2 s'étend jusqu'à 37%at. Sn.

Il semble également d'après les résultats des diagrammes X et les spectres Mossbauër que la substitution du fer par le nickel ou le cobalt a détruit l'ordre dans la répartition des lacunes ; les lacunes sont en effet réparties statistiquement dans les phases Ni_3Sn_2 et Co_3Sn_2 à 840°C.

L'apparition du désordre entraîne une augmentation du paramètre a et par conséquent une diminution du paramètre c .

Au-delà de $x = 0,1$, la perturbation dans le réseau Fe-Sn apportée par la substitution est telle que les paramètres s'abaissent en s'approchant à la limite de la substitution de ceux de Ni_3Sn_2 et Co_3Sn_2 .

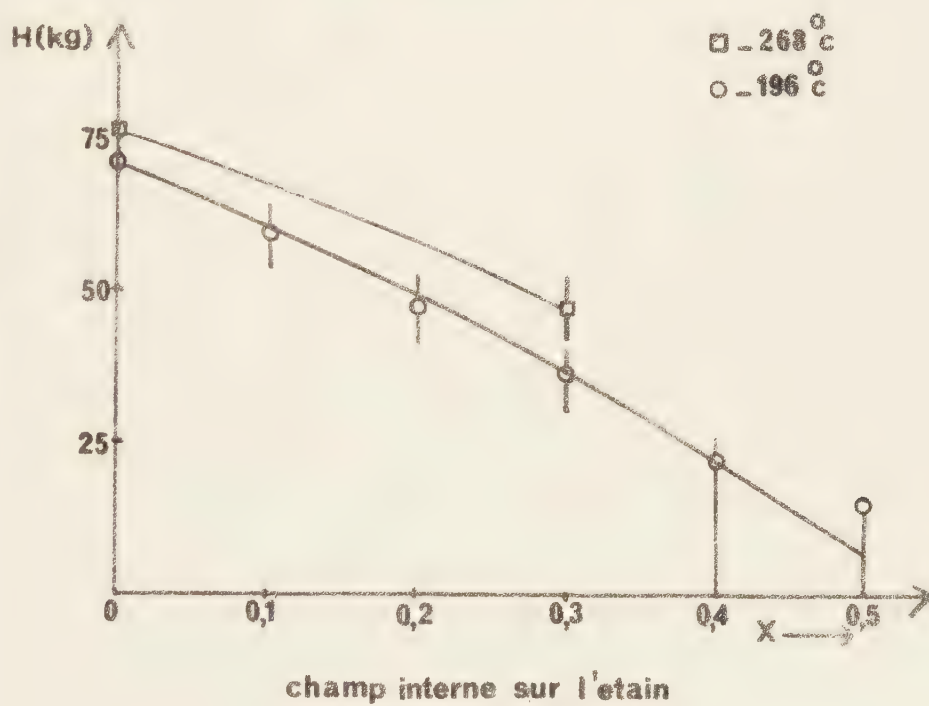
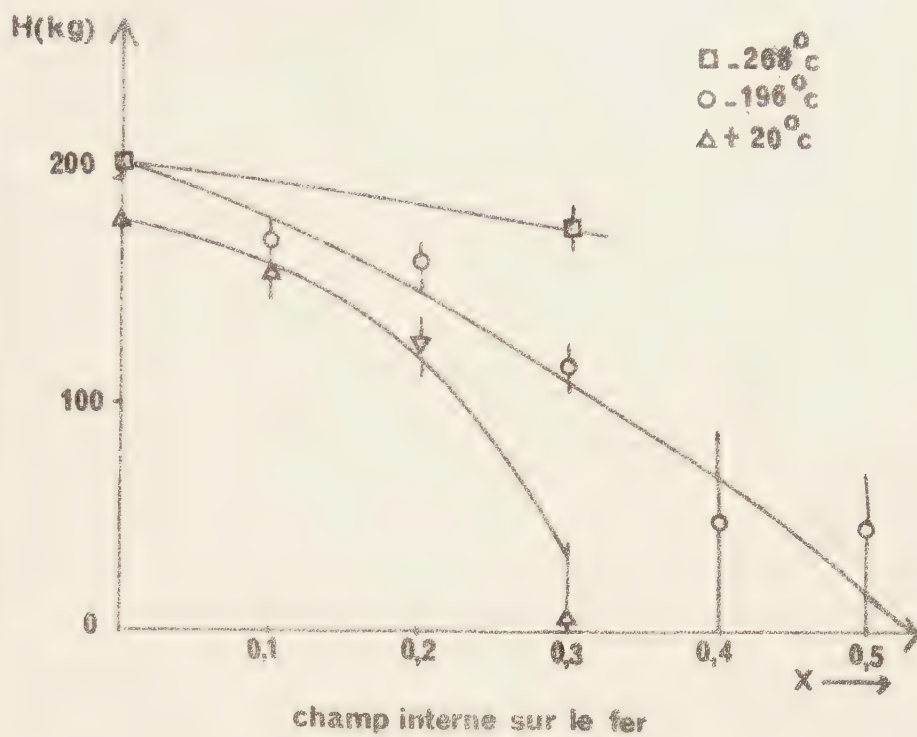


FIG IV - 10 -

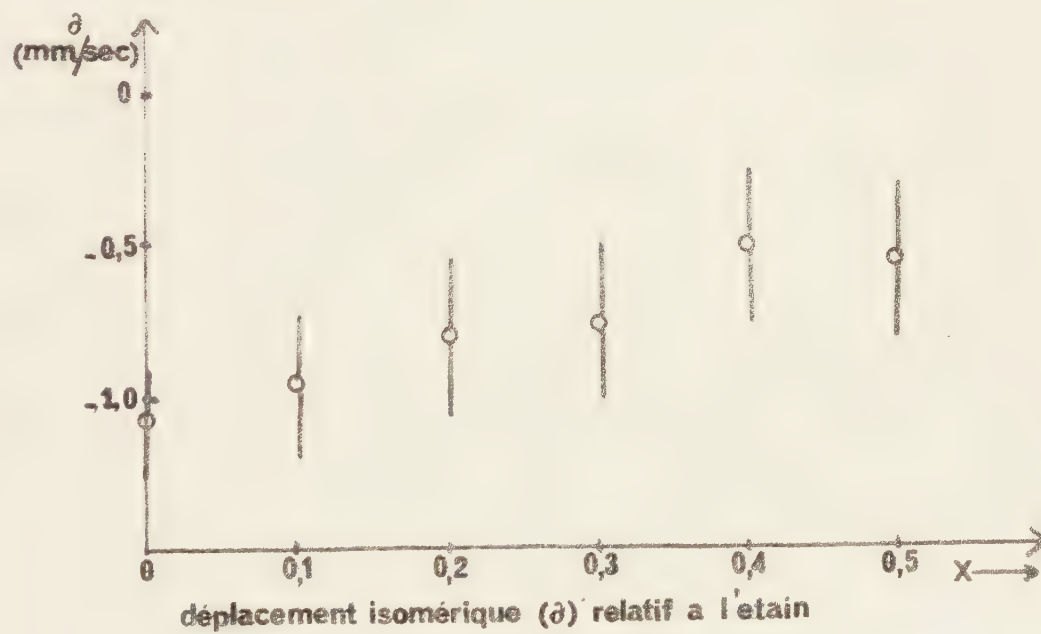
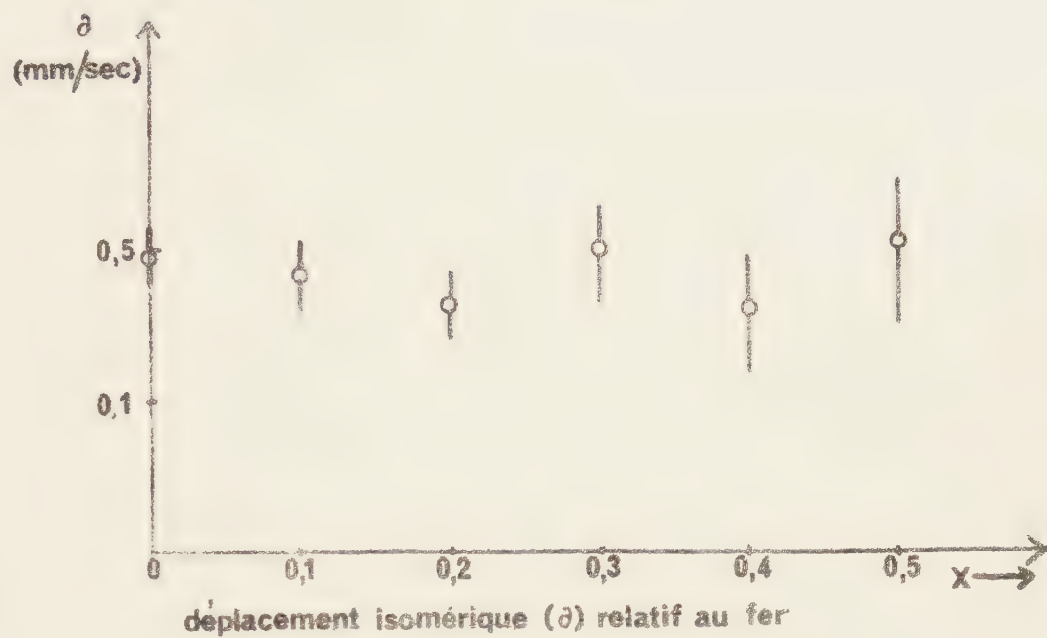


FIG IV -11-

III - ETUDE DE LA PHASE Fe_3Sn_2

La phase Fe_3Sn_2 est stable de 600°C à 815°C . Son domaine d'existence se situe entre 39,5 et 40%at.d'étain.

Nous l'avons couramment préparée par diffusion à l'état solide à 700°C mais elle peut être également obtenue par réduction d'oxydes à 700°C .

Fe_3Sn_2 est, selon Nial, monoclinique $a = 13,53 \text{ \AA}$, $b = 5,34 \text{ \AA}$, $c = 9,20 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ$. La maille contient 8 motifs Fe_3Sn_2 cependant aucune précision n'a pu être apportée quant au groupe d'espace.

L'analyse thermomagnétique montre un point de Curie à 339°C . Le moment magnétique par atome de fer est de $2,15 \mu_B \pm 0,02$. Le spectre Mossbauër du fer montre un champ interne $H_1 = -199 \pm 2 \text{ KG}$ à température ambiante, et 2 champs $H'_1 = -219 \text{ KG}$ et $H_2 = -211 \text{ KG}$ dans le rapport 2/1 à la température de l'azote liquide. Il existe une température de transition $T_t = 114^\circ \pm 3^\circ\text{K}$ où les deux champs se confondent en un seul. Un champ magnétique extérieur peut modifier cette température de transition : un champ de 4 KG à température ambiante entraîne la transition 1 champ $\rightarrow$ 2 champs.

Le spectre de l'étain est mal résolu. Il pourrait y avoir quatre champs (Tabl.IV-11).

Source	abondance	HKG	$\delta \text{ mm/s}$	$\varepsilon \text{ mm/s}$
Fe	Fe I 67 ± 5	-219	$-0,59 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$
	Fe II 33 ± 5	-211	$0,54 \pm 0,02$	$-0,02 \pm 0,03$
Sn	plusieurs sites	de 0 à 73 ± 2	$-0,49 \pm 0,06$	

Tableau IV-11 - Résultats de l'effet Mossbauër sur Fe_3Sn_2 absorbant à 77°K .

V - CONCLUSIONS SUR LE 4ème CHAPITRE

1°/ Les trois phases Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 et Fe_3Sn_2 sont ferromagnétiques et non ferrimagnétiques.

2°/ Outre les caractéristiques magnétiques suivantes : point de Curie , moment à saturation , champ interne sur le fer et l'étain , nous avons montré que :

- la direction du moment magnétique du fer dans la phase Fe_3Sn est celle de l'axe c

- la phase Fe_5Sn_3 est lacunaire en Fer II et subit différentes évolutions structurales ,

- la phase Fe_3Sn_2 présente un point de transition magnétique.

3°/ La substitution du fer par le nickel ou le cobalt est limitée à $x = 0,5$ pour le nickel et $x = 0,4$ pour le cobalt dans le cas de la phase Fe_5Sn_3 . La substitution du fer par un métal de son groupe est impossible dans la phase Fe_3Sn .

...

CHAPITRE V

EVOLUTION DES PROPRIETES MAGNETIQUES

DES PHASES Fe-Sn EN FONCTION DE LA TENEUR EN ETAIN

MOMENTS MAGNETIQUES - CHAMPS INTERNES

DEPLACEMENTS ISOMERIQUES

Disposant maintenant d'un ensemble de caractéristiques magnétiques sur les phases Fe-Sn , nous nous proposons d'examiner en fonction de la teneur en étain l'évolution de ces propriétés : moments à saturation - champs hyperfins sur le fer et l'étain - déplacements isomériques.

I - MOMENTS MAGNETIQUES

L'ensemble des résultats rapportés dans le tableau V-1 , permet de voir que , pour des distances Fe-Fe et Fe-Sn très voisines , les composés sont ferromagnétiques jusqu'à 40% d'étain avec , pour un atome de fer , un nombre de premiers voisins fer supérieur ou égal au nombre de voisins étain. A partir d'une teneur atomique de 50% d'étain , le nombre de premiers voisins étain d'un atome de fer est supérieur au nombre de premiers voisins fer et le rôle de l'étain semble être de favoriser un couplage antiferromagnétique.

II - CHAMPS MAGNETIQUES INTERNES

1° / Champ sur le fer

Fermi et Segré (80) ont montré que les champs magnétiques hyperfins provenaient de l'interaction entre moments magnétiques nucléaires et moments électroniques exprimés par le terme de Fermi :

...

Phase	moment	$\frac{\bar{H}}{\bar{M}} \times 10^{-2}$	nombre de premiers voisins d'un atome de fer	distance
Fer F	2,20	$\frac{338}{2,20} = 1,54$	8 Fe	2,48
sol. sol. 4%at.Sn F	2,27	$\frac{331}{2,27} = 1,44$	0,722 8 Fe 0 Sn 0,241 1 Sn 7 Fe 0,035 2 Sn 6 Fe	2,51
sol. sol. 8%at.Sn F	2,39	$\frac{323}{2,39} = 1,35$	0,513 8 Fe 0 Sn 0,357 1 Sn 7 Fe 0,109 2 Sn 6 Fe	2,53
Fe_3Sn F	2,27	$\frac{268}{2,27} = 1,18$	4 Fe ↑ 2 Sn 4 Fe ↑ 2 Sn	2,73 2,73 2,69 2,69
Fe_5Sn_3 F	2,10	$\frac{205}{2,10} = 0,97$	6 Fe I 2 Fe I 3,9 Fe II 6 Sn 4 Fe II 6 Fe I 3 Sn 2 Sn	2,604 2,769 2,769 2,769 2,443 2,603
Fe_3Sn_2 F	2,15	$\frac{216}{2,15} = 1,00$		
$FeSn$ A	1,67	$\frac{157}{1,67} = 0,94$	1 Fe ↑ 4 Fe I ↑ 2 Sn I 4 Sn II	2,65 2,65 2,69
$FeSn_2$ A ₂	1,6	$\frac{152}{1,6} = 0,95$	1 Fe ↑ 2 Fe ↑ 8 Sn	2,66 2,79

F = ferromagnétique

A = antiferromagnétique

Tableau V - 1

...

$$H_{\text{eff}} = \frac{8\pi}{3} g \mu_B S \sum \left[\psi_{0n\uparrow}^2 - \psi_{0n\downarrow}^2 \right]$$

Watson et Freeman ont précisé (81) que la polarisation des couches profondes reste la contribution essentielle au champ interne.

Il est assez logique d'attendre une proportionnalité entre moments magnétiques et champs magnétiques hyperfins dans les alliages magnétiques puisque la polarisation des électrons internes est déterminée principalement par l'interaction d'échange de ces électrons avec les électrons 3d. Cette proportionnalité a été observée dans le cas des 2 sous-réseaux de Fe_3Al et Fe_3Si (82) mais il n'en est pas toujours ainsi.

Dans le cas des alliages Fe-Sn, le rapport $\bar{H}/\bar{\mu}$ où $\bar{H}$ est le champ hyperfin moyen dans le cas où la structure montre plusieurs sites et $\bar{\mu}$ le moment à saturation moyen est compris entre 0,94 et 1,00 pour les alliages de teneur en étain supérieure à 37% tandis que pour les alliages plus riches en fer : Fe_3Sn et la solution solide $\alpha\text{-Fe-Sn}$, il varie de 1,44 à 1,18.

Freeman et Watson (81) ont fait remarquer que de faibles changements de distribution spatiale des fonctions 3d peuvent contribuer à d'appréciables variations du champ interne. L'examen des valeurs des champs hyperfins sur le fer obtenus dans la solution solide (Tabl. II-2) montre que le champ hyperfin est constant pour une coordinence donnée. Nous avons donc pensé faire intervenir la coordinence pour interpréter les valeurs des champs dans les différentes phases du diagramme Fer-Etain. Le tableau V-2 montre que la relation suivante est assez bien vérifiée :

$$H_{\text{eff}} = H_1 \cdot N_{\text{FeFe}} / N_{(\text{Fe}_p)}^{1/2}$$

qui peut encore s'écrire :

$$H_{\text{eff}} = H_1 \cdot \left(N_{\text{FeFe}} \left(\frac{N_{\text{FeFe}}}{N_{\text{Fe}_p}} \right) \right)^{1/2}$$

où N_{FeFe} représente le nombre de premiers voisins Fer

et N_{Fe_p} le nombre total de premiers voisins.

...

alliage	H _{exp.}	N _{FeFe}	N _{Fe p}	$\frac{N_{FeFe}}{N_{Fe p}}$	H _{calculé}
sol.sol. 4%	-338 $\pm$ 3	8	8	1	- 338
	-320 $\pm$ 3	7	8	1	- 316
	-303 $\pm$ 5	6	8	1	- 293
sol.sol. 8%	-343 $\pm$ 3	8	8	1	- 338
	-321 $\pm$ 3	7	8	1	- 316
	-298 $\pm$ 5	6	8	1	- 293
Fe ₃ Sn	-268 $\pm$ 2	8	12	8/12	- 276
Fe ₅ Sn ₃	-205 $\pm$ 7	5,93	11,53	5,93/11,53	- 209
Fe Sn	157 $\pm$ 2	4	10	4/10	152
FeSn ₂	152 $\pm$ 2	cristallo. 2	10	2/10	75,5
		calcul 2	2	1	169

Tableau V-2

...

Le rapport $\frac{N_{FeFe}}{N_{Fe p}}$ peut représenter le nombre d'électrons d délocalisés dans l'alliage.

$H_1 = -119,5 \text{ KG}$ - cette constante permet de retrouver le champ hyperfin du fer pur.

En continuité avec le modèle interprétant la variation des moments à saturation qui est attribuée à la seule modification de la bande 4 s du fer, nous avons pris pour la solution solide $\frac{N_{FeFe}}{N_{Fe p}}$ égal à 1. On peut penser que tous les électrons d sont encore délocalisés (83).

Dans le cas particulier de $FeSn_2$, il faut négliger les liaisons Fe-Sn et ne tenir compte dans le calcul que des deux liaisons Fe-Fe. Dans ce cas, la force de la liaison prime devant la coordinence. Si l'origine du champ interne était mieux connue, il ne serait peut être pas impossible d'interpréter les champs internes en fonction des forces de la liaison.

Nous pouvons donc dire que le champ interne sur le fer est fonction de la coordinence et qu'il est essentiellement déterminé par les électrons d délocalisés des liaisons Fer-Fer.

2°/ Champ sur l'étain

Le champ magnétique sur l'étain varie plus vite que le moment magnétique à saturation du fer dans les différents composés.

La figure V-I montre que dans le cas des composés ferromagnétiques, la relation :

$$H_{eff}^{Sn} = H_2 \cdot N_{SnFe} \uparrow \overline{\downarrow} Fe$$

est assez bien vérifiée.

N_{SnFe} est le nombre de voisins fer de spin $\uparrow$ diminué du nombre de voisins fer de spin opposé $\downarrow$. La droite en pointillé sur la figure V-1 correspond au coefficient $H_2 = 3,8 \text{ KG/magnéton de Bohr}$. Les 2 composés antiferromagnétiques se situent au-dessus de la droite expérimentale même en choisissant dans le cas de $FeSn_2$ $N_{FeSn} = 2$.

Friedel et Daniel (84) ont donné une interprétation des champs hyperfins observés sur un soluté tel que l'étain en attribuant

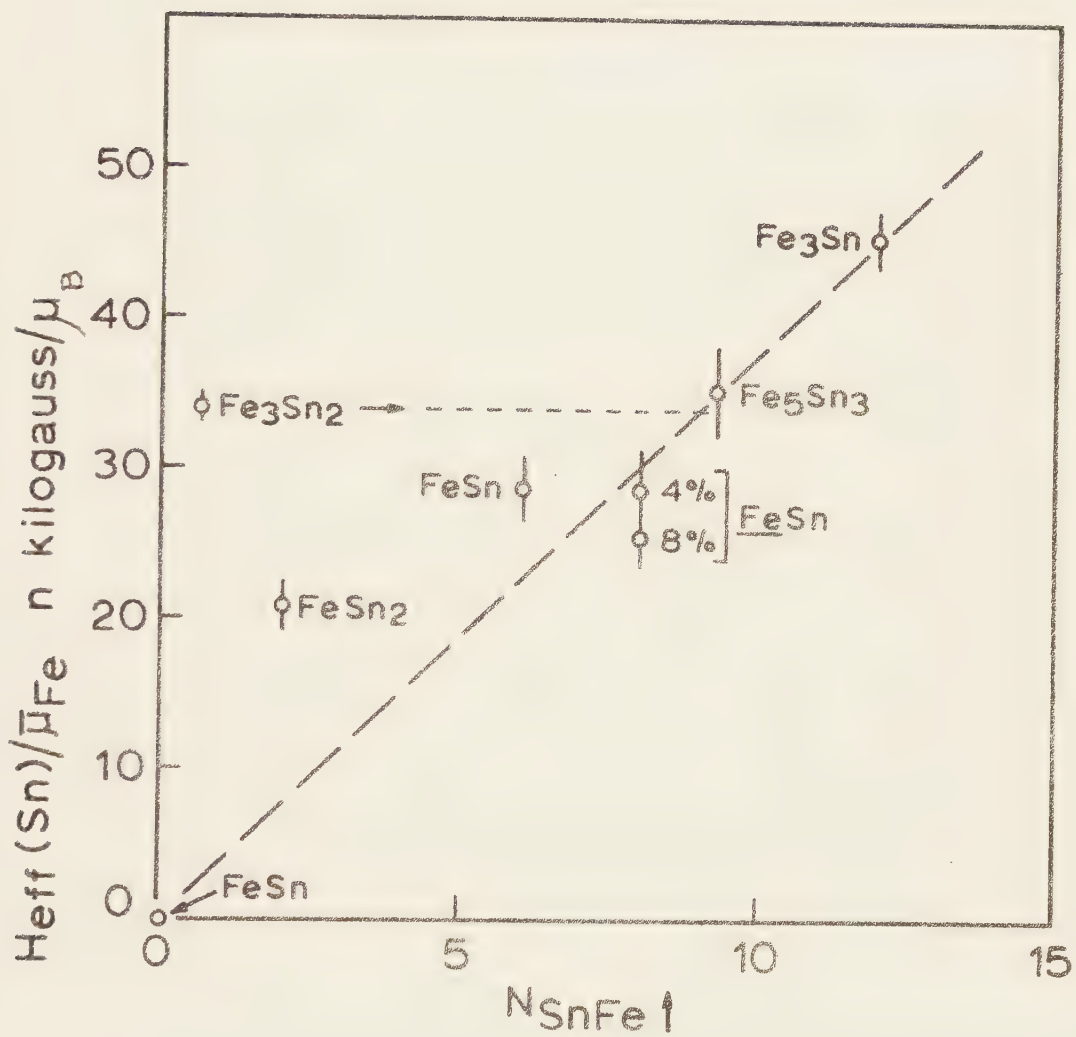


FIG V_1_

une polarisation aux électrons de conduction et en supposant que les électrons des couches internes ne sont pas polarisés. Shirley (85) a montré que la polarisation des électrons de conduction, à elle seule, n'est pas suffisante pour interpréter les champs sur des solutés de valence importante. Le champ sur l'étain pourrait alors être déterminé par une polarisation des électrons $5s$ due au recouvrement de ces électrons avec la bande d polarisée du fer.

Cette éventualité ne va pas à l'encontre de nos résultats : dans la solution solide, nous avons suggéré une disparition partielle de la bande s de conduction du fer à laquelle le champ sur le fer restait insensible. Dans ces conditions, l'additivité dans la contribution au champ interne des différents voisins Fer d'un étain s'explique ; Dans le cas de FeSn et FeSn_2 où la loi n'est plus valable, les orbitales d pourraient être fortement localisées.

III - DEPLACEMENTS ISOMERIQUES

Les déplacements isomériques δ des spectres Mossbauër sur le fer et l'étain sont rapportés sur la figure V-2. Ces valeurs sont obtenues par rapport au fer métallique et à l'étain A_5 .

Sachant que les facteurs nucléaires $\frac{\Delta R}{R}$ sont respectivement $-1,8 \cdot 10^{-3}$ pour le fer et $1,2 \cdot 10^{-4}$ pour l'étain (86), on s'aperçoit, d'après l'expression exprimant le déplacement isomérique et rapportée au chapitre I, que la densité d'électrons aux noyaux Fe et Sn est réduite dans les alliages FeSn par rapport à celle du fer métallique et de l'étain.

En supposant que le déplacement isomérique est principalement déterminé par les liaisons localisées Fe-Sn, chaque liaison devrait contribuer également au déplacement et ces contributions devraient être additives. Soit un alliage de formule Fe_xSn_y . Le rapport $\frac{x\delta_{\text{Fe}}}{y\delta_{\text{Sn}}}$ devrait être constant en fonction du taux d'étain. La figure V-3-a montre que ce rapport varie entre 0,73 et 1,81 et que, compte tenu des erreurs expérimentales, il est à peu près indépendant de la concentration.

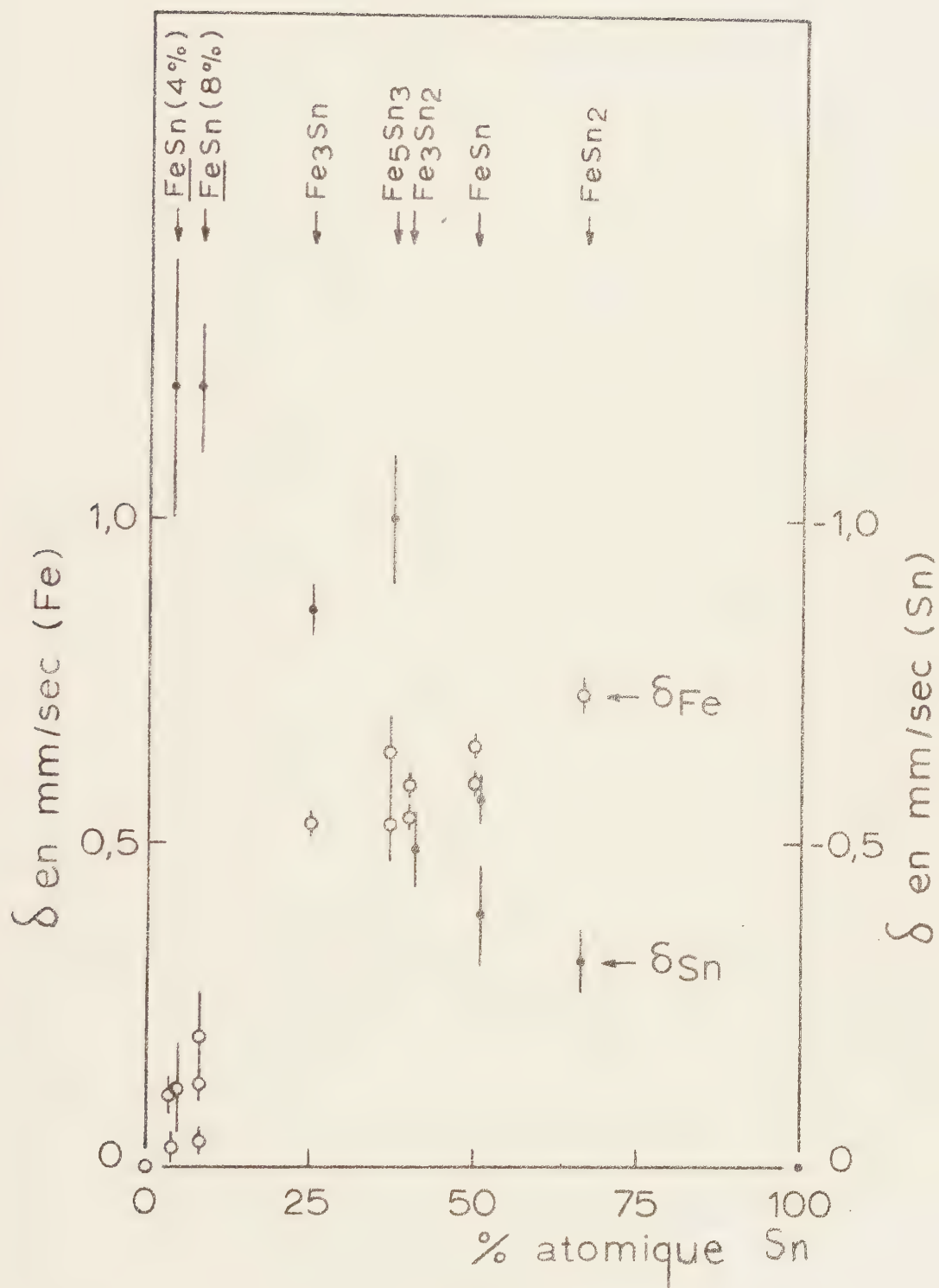
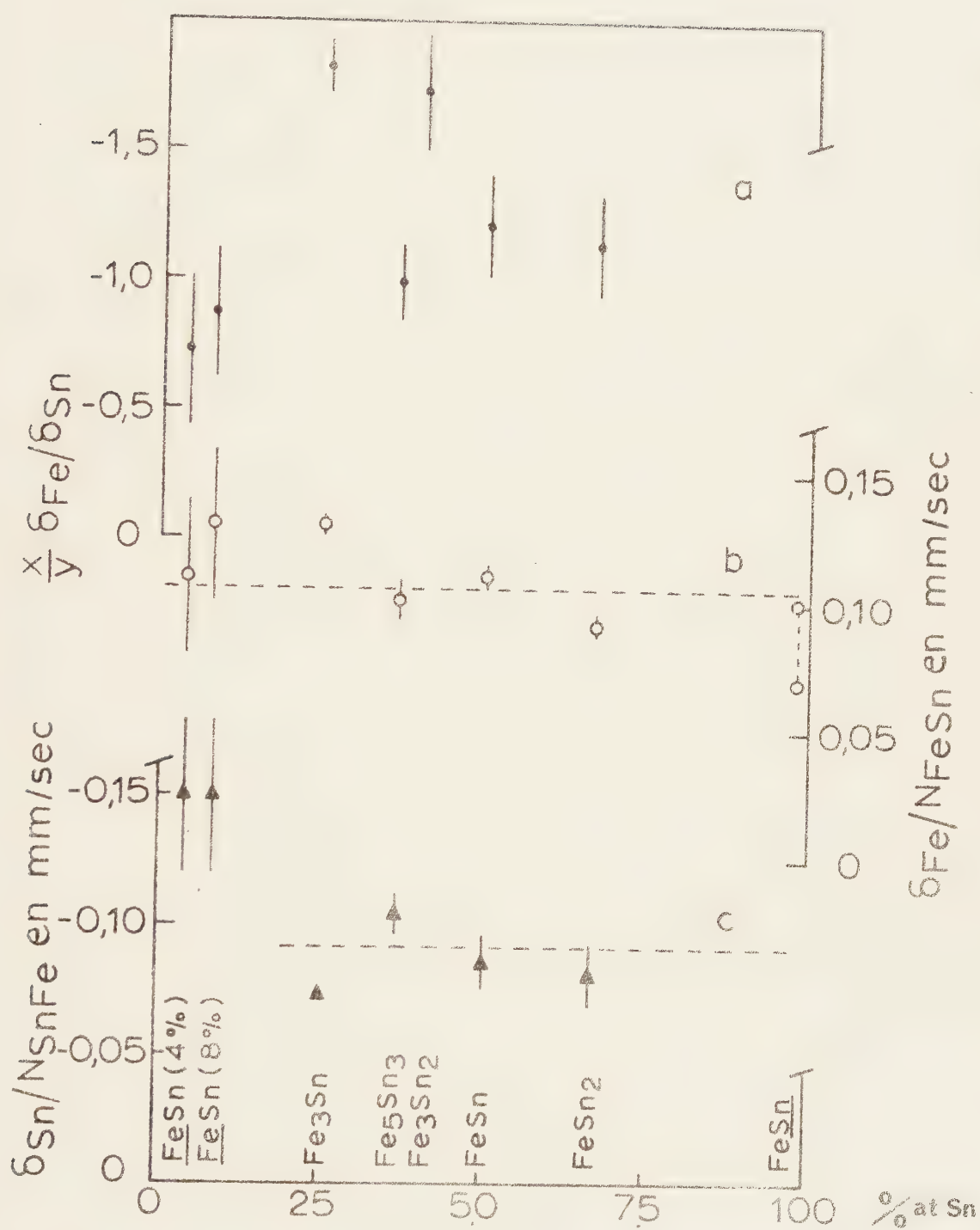


Fig V₂

FIG V-3-



En portant δ , en fonction de la teneur atomique en étain pour les structures où la coordinence du fer et de l'étain est bien connue, $\delta_{\text{Sn}}/N_{\text{SnFe}}$ et $\delta_{\text{Fe}}/N_{\text{FeSn}}$ (où N est le nombre de liaisons FeSn ou SnFe pour un noyau donné), on voit que ces rapports sont constants (fig. V-3-b-c). Nous avons tenu compte également des valeurs déterminées par Quaim sur le fer en faible concentration dans l'étain (87). Dans le cas de δ_{Sn} , la solution solide ne semble pas suivre tout-à-fait la tendance générale ; en choisissant ici $N_{\text{SnFe}} = 14$ au lieu de 8, l'accord est meilleur. Ce fait semblerait indiquer l'intervention des seconds voisins Fer de l'étain.

La participation approximativement constante de chaque liaison FeSn au déplacement isomérique dans les différents alliages, montrerait que les liaisons FeSn sont construites de la même façon dans tous les alliages Fe-Sn. La saturation apparente de δ_{Sn} au-dessus de 37% at. d'étain correspond aux valeurs que l'étain montre dans les liaisons tétracovalentes, ce qui signifie dans ces composés semi-métalliques la participation à la liaison des quatre électrons de valence de l'étain.

IV - CONCLUSIONS SUR LE 5ème CHAPITRE

— Le champ interne sur le fer a pu être interprété en fonction de la coordinence du fer dans l'ensemble du diagramme Fe-Sn. Il en est de même du champ sur l'étain pour les composés ferromagnétiques.

— Le champ sur le fer serait principalement déterminé par une polarisation des électrons internes sous l'influence des électrons d délocalisés des liaisons Fe-Fe. Le champ sur l'étain pourrait surtout être causé par une polarisation des électrons $5s$ due au recouvrement des orbitales $5s$ et $3d$ du fer.

— Les déplacements isomériques montrent une participation constante des liaisons Fe-Sn. L'étain semble faire intervenir dans la liaison Fe-Sn ses quatre électrons de valence.

CONCLUSIONS GENERALES

Si l'essentiel des données structurales sur les différentes phases du diagramme Fe-Sn était établi lorsque nous avons entrepris ce travail, il n'en était pas de même des propriétés magnétiques. Nous avons essayé de préciser les connaissances sur l'ensemble de ces composés, d'une part par des méthodes usuelles, donnant principalement des informations d'ordre macroscopique - cristallographie, points de Curie, moments à saturation, susceptibilités paramagnétiques - d'autre part, en mettant en oeuvre des techniques permettant d'accéder aux effets locaux - diffraction de neutrons sur FeSn, effet Mossbauër sur le fer et l'étain pour chaque composé.

Nous avons tenu enfin à confirmer les résultats sur les phases binaires par des mesures identiques sur les composés ternaires, où le fer est substitué par un métal de son groupe. Les renseignements incomplets sur certains composés Ni-Sn ou Co-Sn nous ont rendu nécessaire une étude de ces composés.

Les résultats que nous avons apportés ou confirmés sont les suivants :

1° / Solution solide de substitution α FeSn - NiSn - CoSn - $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}$

— Nous avons confirmé l'évolution de la solubilité de l'étain dans le fer α en fonction de la température et montré que l'évolution des paramètres cristallins dans la solution solide n'est pas linéaire - Le point de Curie n'est que très faiblement affecté par la substitution. Le moment magnétique par atome de fer augmente jusqu'à $2,39 \pm 0,02 \mu_B$ à 8 % d'étain. Nous avons tenté une interprétation de cette augmentation à partir de la théorie de Mott : les électrons de

l'étain dépolariseraient la couche 4 s du fer.

L'effet Mossbauër met en évidence 3 champs internes sur le fer appartenant aux atomes de fer ayant 0, 1, 2 voisins étain, en répartition statistique. Le champ moyen sur l'étain est de $59 \text{ Koe} \pm 4$ à 8 % d'étain.

— La solution solide Co-Sn est très restreinte. Sa limite se situe entre 1,5 et 2 % d'étain à 1070°C . Les deux formes du cobalt (hexagonale et cubique) coexistent.

— Nous avons montré que la solubilité de l'étain dans le nickel évolue avec la température, l'évolution du paramètre cristallin du nickel obéit à la loi de Végard en donnant à l'étain un rayon de $1,537 \text{ \AA}$. Aucune théorie corrigeant la loi de Végard, soit par l'intermédiaire des compressibilités des deux partenaires (loi de Friedel), soit par l'intermédiaire des compacités (loi de Chessin) n'explique cette évolution. Les résultats s'approchent davantage des corrections empiriques de Goldschmidt.

Le moment à saturation du nickel et le point de Curie ferromagnétique sont abaissés. L'étude paramagnétique a mis en évidence les deux états paramagnétiques du nickel : dans la zone basse température, l'évolution du moment paramagnétique est voisine de celle du moment ferromagnétique. Nous avons déterminé un blocage de 0,22 électron par voisin étain de la couche 3 d du nickel. A haute température, le moment du nickel reste sensiblement constant, quel que soit le taux d'étain.

— L'étude des ternaires $\text{Fe}_{\text{x}}\text{Ni}_{1-\text{x}}\text{-Sn}$ montre que la substitution du nickel par le fer dans la structure cubique faces centrées a lieu jusqu'à une valeur de x comprise entre 0,6 et 0,7, la substitution dans la structure cubique centrée peut se faire pour x compris entre 1 et 0,85. Du côté du nickel, les points de Curie passent par un maximum pour certaines valeurs de x, le moment à saturation augmente et confirme les valeurs des alliages Fe-Ni et de la solution solide Ni-Sn.

...

2°/ Phases MSn, MSn₂ (M = Fe ou Co) et ternaires (Fe_{1-x}M_x)Sn et (Fe_{1-x}M'_x)Sn₂ (M' = Co ou Ni)

— Nous avons mis en évidence l'antiferromagnétisme de FeSn, hexagonale du type B 35 :

a/ en étudiant la susceptibilité en fonction de la température

$$\Theta_N = 92^\circ\text{C} \text{ et } \mu_P = 4,95 \mu_B / \text{at. Fe}.$$

b/ par diffraction neutronique : la phase FeSn est caractérisée par une alternance antiferromagnétique de plans où les moments des atomes de fer sont tous parallèles et perpendiculaires à l'axe c. Le moment magnétique par atome de fer est de $1,68 \mu_B$.

c/ par effet Mossbauër, en décelant une structure magnétique hyperfine sur le fer appartenant à deux familles d'atomes de fer, caractérisée chacune par une orientation propre du champ électrique et du champ magnétique : 33% des Fer montrent un champ de 139 KG et 66% un champ de 167 KG à 77°K ; 33% des atomes d'étain laissent voir un champ de 49 KG à 77°K.

— Nous avons confirmé le caractère antiferromagnétique de FeSn₂, tétragonale du type C 16, par analyse thermomagnétique et effet Mossbauër.

— Les deux phases CoSn (B 35) et CoSn₂ (C 16) sont paramagnétiques de Pauli, avec une susceptibilité de $320 \cdot 10^{-6}$ uemcgs par atome de cobalt pour CoSn et $150 \cdot 10^{-6}$ uemcgs par atome de cobalt pour CoSn₂.

— L'existence d'une solution solide totale de substitution (Fe_{1-x}Co_x)Sn et (Fe_{1-x}Co_x)Sn₂ a été démontrée. Le passage de l'antiferromagnétisme au paramagnétisme variable est caractérisé par une brusque variation des paramètres cristallins en fonction du taux de substitution. Dans les deux cas, la substitution du fer par le nickel est inférieure à $x = 0,15$.

3° / Phases Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 , Fe_3Sn_2 et solution solide de substitution
 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ ou $\text{M} = \text{Co}$ ou Ni

Nous avons montré par effet Mossbauër que les trois phases Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 et Fe_3Sn_2 sont ferromagnétiques et non ferrimagnétiques.

— La phase Fe_3Sn hexagonale du type D_{019} montre un point de Curie à 470°C avec un moment par atome de fer de $2,27 \mu_B$. L'effet Mossbauër a permis de mettre en évidence un champ interne sur le fer de -268 KG à 77°K , -103 KG sur l'étain à 77°K et de déterminer l'orientation des moments des atomes de fer selon l'axe c .

Aucune substitution du fer par un métal de son groupe n'est possible.

— Nous avons révélé l'existence de la phase Fe_5Sn_3 lacunaire en fer à -37 $-37,5\%$ d'étain, et avons montré qu'elle subit différentes évolutions structurales dont les deux formes δ_2 et δ_3 sont les termes extrêmes. L'analyse cristallographique et l'effet Mossbauër sur la forme δ_3 permettent de penser que les lacunes sont statistiquement réparties dans les plans $1/4$ et $3/4$, tandis que dans la forme δ_2 , il apparaît un ordre dans la répartition de ces lacunes. Le point de Curie est de 359°C pour la forme δ_3 et 315°C pour la forme δ_2 . Le moment par atome de fer est de $2,10 \mu_B$ dans les deux formes.

La substitution du fer par le nickel ou le cobalt à 840°C reste limitée. Elle a lieu jusqu'à une teneur x en nickel de $0,5$ et en cobalt de $0,4$. Les composés $(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_5\text{Sn}_3$ et $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_5\text{Sn}_3$ montrent également une répartition statistique des lacunes en métal dans les plans $1/4$ et $3/4$.

— L'effet Mossbauër sur Fe_3Sn_2 révèle un champ sur le fer et plusieurs champs sur l'étain à la température ambiante. Il existe une température de transition 1 champ $\longrightarrow$ 2 champs sur le fer à 114°K . Le moment par atome de fer est de $2,15 \mu_B$ et le point de Curie de 339°C .

4°/ Evolution des champs internes et déplacements isomériques

Le champ interne sur le fer peut être interprété en fonction de la coordinence ; il serait essentiellement déterminé par une polarisation des électrons internes par l'intermédiaire des électrons d délocalisés des liaisons Fe-Fe , les électrons de conduction restant sans grande influence. Le champ sur l'étain proviendrait de la polarisation des électrons 5 s de l'étain , due au recouvrement de ces électrons avec la bande d polarisée du fer. Dans le cas des composés ferromagnétiques , une loi d'additivité dans la contribution au champ interne sur l'étain des différents voisins fer d'un étain donne entière satisfaction.

La participation approximativement constante de chaque liaison Fe-Sn au déplacement isomérique dans les différents alliages Fe Sn , montrerait que les liaisons Fe-Sn sont construites de la même façon dans tous ces alliages. Les 4 électrons de valence de l'étain semblent tous participer à la liaison.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. FALLOT - Ann. Phys. Paris - 6 - 305 - 1936.
2. E. ISAAC and G. TAMMAN - Z. Anorg. Chem. 53 - 291, 281 - 1907,
3. F. WEVER et W. REINECKEN - Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch
Dusseldorf 7 - 69, 70 - 1925. - Z. Anorg. Chem. 151 - 372, 349 - 1926.
4. C. EDWARDS et PREECE - J. Iron Steel Inst. 124 - 41, 66 - 1931.
5. F. DUCCELLIER - C.R. 98 - 101, 150 - 1901.
6. , W. MIKULAS, L. THOMASSEN, C. UPTHEGROVE - Trans AIME 124-111, 133 -
1937.
7. G. GUILLET - Rev. Metal 4 - 531, 551 - 1907.
8. S. RUSSELL , I. KENNEDY , J. HOWITT , A.M. LYONS -
J. Chem. Soc. 2340 , 2342 - 1932.
9. S. RUSSELL , I. KENNEDY , L. LAURENCE -
J. Chem. Soc. 1750, 1754 - 2 - 1934.
10. F. LIHL et H. KIRNBAUER - Monatsh Chem. 86 - 745, 751 - 1955.
11. A. IZMAILOV et W. KUDRYOUTSEVA - Izobiet. Prom Obraztsytovarnje
Zmake 20 - 178 - 1966.
12. A. VITKIN - Zhur Fiz Khim - 1612, 1617 - 2 - 1959.
13. R. SMART and D. ROBINS - Trans. Inst. Metal 37 - 3 - 108, 109 - 1960.
14. H. ROOKBSY - Electro. Techn. Soc. 27 - 153 - 1951.
15. C. JANNIN , P. LECOCQ , A. MICHEL - C.R. Acad. Sc 257-1906-1963.
16. W. EHRET et A. WESTGREN - J. Am. Chem. Soc. 55 - 1339 - 1933.
17. S. ARAJS , H. CHESSIN , G. DUNMYRE - J. of Appl. Phys.
Vol. 36 n° 4 - 1370, 1374 - 1965.
18. M. FALLOT - Ann. Phys. Paris 6 - 305 - 1936.
19. A. ALDRED - J. Phys. C. Série 2 - Vol. 1 - 1103, 1109 - 1968.
20. L. NEEL - Ann. de Phys. 18 - 87 - 1932.
21. G.K. WERTHEIM , V. JACCARINO , J. H. WERNICK et N. BUCHANAN -
Phys. Rev. Letters - Vol. 12-n°1 - 24, 27 - 1964.
22. O. NIAL - Arkiv. Kem. Min. Geol. 17 B n° 11 , 44 - 1943
Svensk Kem. Tidsk 59 - 165, 170 - 1947 - Z. Anorg. Chem. 238, 287 - 1938.
23. S. ICHIBA , H. SAKAI , H. NEGITA - J. Phys. Soc. Jap. 2791 - 1968.

24. H. YAMAMOTO - J. of Phys.Soc.Jap. Vol.21 -6 - 1058,1062 - 1966.
25. K. YAMAGUCHI et H. WATANABE - J. Phys.Soc.Japan 22 - 1210-1967.
26. K. KANEMATSU , K. YASUKOCHI , T. CHOYAMA -
J. Phys.Soc.Japan 15 - 2358 - 1960.
27. V. NIKOLAEV , Y.SCHERBINA , A. YAKIMOV et A.KARCHEVSKI -
Zurn Eksp.Keo Fiz. 44 - 775 - 1963.
28. G. FABRI , E. GERMANOLI , M. MUSCI , G. LOCATI -
Il Nuovo Cimento - 40 B 178,183 - 1965.
29. P. IYENGAR , B. DASANMACHARYA , R.V. VIJAYAROGHAVAN ,
A.P. ROY - J. Phys.Soc.Japan 17 - 1947,1948 - 1962.
30. W. NICHOLSON and E. FRIEDMAN - Bull.Am.Phys.Soc.8-43-1963.
31. W. EHRET et D. GURINSKY - J. Am. Chem.Soc.65 - 1226,1230 - 1943.
32. M. ASANUMA - J. Phys. Soc. Japan - 17 - 2 - 1962.
33. HANSEN et ANDERKO - Constitution of Binary Alloys -
Mc Graw Hill 1958.
34. V. MARIAN - Ann. Phys. 7 - 459,527 - 1937.
35. W. MICHEL - Ann. der Fysik - 7 - Bond III - 321,352 - 1963.
36. H.J. WALLBAUM - Z. Metallkunde 35-218 - 1943.
37. H. NOWOTNY et K. SCHUBERT - Naturwissenschaften 32 - 76 - 1944.
38. DUDKIN , VAIDANICH - Fiz. Tverdogo Tela 2 - 404,405 - 1960.
39. E. FETZ et E. JETTE - J. Chem. Phys. 4 - 537 - 1936.
40. W. PEARSON et L. THOMPSON - Canad. J. of Phys 35 - 349 - 1957.
41. E. R. JETTE et F. FOOTE - Metallwist 14 - 165 - 1935.
42. K. SCHUBERT - Naturwissenschaften 43 - 248,249 - 1966.
43. HEUMANN - Z. Metall. 35 - 206, 211 - 1943.
44. L. PANTELEIMONOV , P. SKOLVA - Rev. un. Mosc.n° 4 - 45,50-1964.
45. H. NOWOTNY et K. SCHUBERT - Z. Metallkunde 37 - 23,31 - 1946.
46. W. KOSTER et E. WAGNER - Z. Metallkunde 29 - 230 - 1937.
47. U. HASCHIMOTO - Nippon Kinz.ku Bukka' Shi - 2 - 67,77 - 1938.
48. H. SCHMID - Revue du Cobalt - n° 3 - 26,32 - 1964.
49. G. IDANOV , H. IBRAIMOV , R. KOUSMIN et T.TSEBERNIKOV -
Isv.Akad.Nauk SSSR T XXX n°6 - 957,961-1966.
50. E. R. JETTE et F. FOOTE - Trans.AIME 120 - 259,272 - 1936.

...

51. A. BRADLEY , A. JAY , A. TAYLOR - Phil. Mag. 23 - 545, 547 - 1937.
52. E. OWEN et E. YATES - Proc. Phys. Soc. 49 - 307, 314 - 1937.
53. R.W. WAKELIN , E. YATES - Proc. Phys. Soc. B 66 - 221, 240 - 1953.
54. BOZORTH - Ferromagnetism - 1961 - D. Van NOSTRAND Company Inc.
55. Tables Internationales de Cristallographie - The Kynoch Press - 1962.
56. M.J. COOPER - Acta Cryst. 16 - 1067 - 1963.
57. L.R. WALKER , G.K. WERTHEIM , V. JACCARINO -
Phys. Rev. Letters 6 - 3 - 98, 101 - 1961
58. T.P. DAS et E. L. HAHN - Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy ,
Solid State Physics Suppl. 1 (Acad. Press
Inc. NEW-YORK) - 1958.
59. G.K. WERTHEIM - J. Appl. Phys. Suppl. 1 - 32 - 1105 - 1961 b .
60. S.S. HANNA , J. HEBERLE , G.J. PERLOW , R.S. PRESTON ,
D.H. VINCENT - Phys. Rev. Letters - Vol. 4 - n°10 - 303 - 1960.
61. G. E. BACON - Neutron Diffraction - Oxford - Clarendon Press - 1967.
62. V. SHIRANE - Act. Cryst. 12 - 282 - 1959.
63. J. FRIEDEL - Phil. Mag. 7 - 46 - 514 - 1955.
64. S. ARAJS , H. CHESSIN , R. COLVIN , D. MILLER -
J. of Phys. and Chem. of Sol. 242 - 261, 273 - 1963.
65. V. GOLDSCHMIDT - Z. Phys. Chem. 133 - 397 - 1928.
66. C. SERVANT , P. LECOCQ - Communication privée.
67. J. TRÄFF , E. BOTH , G. TRUMPY , P. OSTERGAARD , C. DJEGA-
MARIADASSOU , P. LECOCQ - Hyp. Struc. and rad. - North Holl. Publ.
AMSTERDAM - 487, 494 - 1968.
68. G. TRUMPY , E. BOTH , C. DJEGA-MARIADASSOU , P. LECOCQ -
Phys. Review - à paraître.
69. C. SHULL et Y. YAMADA - J. Phys. Soc. Japan 17 - 1 - 1962.
70. P. MIJNARENDs et J. HAMBRO - Phys. Letters 10 - 272 - 1964.
71. W. E. MOTT - Adv. Phys. 13 - 325 - 1964.
72. M.B. STEARNS - Phys. Review 147 - 439 - 1966.
73. A. J. BOYLE , D. St. BUNBURY , C. EDWARDS -
Phys. Review Letters 5 - 553 - 1960.
74. O. EDWARDS et H. LIPSON - Proc. Roy. Soc. London A - 180 - 268-1942.
75. VON BATCHELDER et RAEUCHLE -
Act. Cryst. 7 - 464 - 1954.

76. W. SUCKSMITH et R. PIERCE - Proc. Roy. Soc. A. 167-189 - 1938.
77. G. CHEVRIER et P. LECOCQ - C.R. Acad. Sc. Paris t. 267-1230, 1232-1968.
78. C. DJEGA-MARIADASSOU , P. LECOCQ , A. MICHEL -
Ann. Chimie - tome 4 - 175, 182 - n° 3 - 1969.
79. F. BASILE , P. LECOCQ , A. MICHEL -
Ann. Chimie - tome 4 - 297, 308 - n° 4 - 1969.
80. E. FERMI et E. SEGRE - L. Physik 82 - 729 - 1933.
81. R.E. WATSON et A.J. FREEMAN - Phys. Rev. 123 - 2027 - 1961.
82. M. B. STEARNS - Phys. Rev. 168 - 588 - 1968.
83. J. GOODENOUGH - Magnetism and the Chemical Bond - John Wiley.
84. E. FRIEDEL et J. DANIEL - J. Phys. Chem. Solids 24 - 1601 - 1963.
85. D. A. SHIRLEY - Phys. Letters - 25 A - 129 - 1967.
86. H. WEGENER - Der Mossbauereffekt - Bibliographisches Institut
Mannheim - 1966.
87. QUAIM - Proc. Phys. Soc. 90 - 1065 - 1967.
88. N. THRANE - Rapport Université de LYNGBY - Mars - 1969

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES ET</u> <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	3
I - <u>Données bibliographiques</u>	3
A/ Diagramme Fe-Sn	3
B/ Diagramme Ni-Sn	6
C/ Diagramme Co-Sn	7
D/ Alliages Fe-Ni désordonnés	7
II - <u>Techniques expérimentales</u>	8
A/ Préparation des échantillons MSn MM'Sn	8
1°/ Electrolyse	8
2°/ Réduction d'oxydes	9
3°/ Diffusion à l'état solide	9
B/ Techniques de mesure	10
1°/ Diffraction des rayons X	10
2°/ Mesure de densité	12
3°/ Mesure de points de Curie ferro- magnétiques	12
4°/ Mesure de saturation absolue	13
5°/ Mesure des susceptibilités magné- tiques d'échantillons paramagnétiques	13
6°/ Effet Mossbauër	15
7°/ Diffraction des neutrons	19

...

CHAPITRE II - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION M-Sn où M = Fe, Co, Ni ET DES SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION

<u>$(\frac{M}{x} \frac{M'}{1-x})Sn$ où M = Fe et M' = Ni</u>	22
I - <u>Solution solide de substitution α Fe-Sn</u>	22
1°/ Evolution des paramètres cristallins	22
2°/ Evolution des points de Curie et des moments ferromagnétiques	23
3°/ Mesure des champs internes	24
4°/ Limite de solubilité de l'étain dans le fer	27
II - <u>Solution solide de substitution $Co_{1-x} - \frac{Sn}{x}$</u>	27
III - <u>Solution solide de substitution $Ni_{1-x} - \frac{Sn}{x}$</u>	28
1°/ Evolution des paramètres cristallins	28
2°/ Points de Curie et moments ferromagnétiques	30
3°/ Solubilité en fonction de la température	30
4°/ Etude du domaine paramagnétique	31
IV - <u>Résultats expérimentaux sur les ternaires</u>	
<u>Fe - Ni - Sn</u>	35
1°/ Côté riche en nickel	35
2°/ Côté riche en fer	37
3°/ Conclusions sur l'étude des solutions solides Fe-Ni-Sn	37
V - <u>Conclusions sur le 2ème chapitre</u>	38

<u>CHAPITRE III - PHASES MSn, MSn_2 $M = \text{Fe}$ ou Co et</u>	
<u>TERNAIRES $(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)\text{Sn}$ $(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)\text{Sn}_2$</u>	
<u>$(M' = \text{Co}$ ou $\text{Ni})$</u>	40
I - <u>Phases MSn et solutions solides</u>	
<u>$(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}$</u>	40
A/ <u>Fe-Sn</u>	40
1°/ Etude structurale	41
2°/ Etude de la susceptibilité en fonction de la température	43
3°/ Etude par diffraction des neutrons	44
4°/ Etude par effet Mossbauër	46
B/ <u>Co-Sn</u>	49
C/ <u>Solutions solides $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}$</u>	49
II - <u>Phases MSn_2 et solutions solides</u>	
<u>$(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}_2$</u>	51
A/ <u>Etude structurale</u>	51
1°/ Phase MSn_2	51
2°/ Solutions solides $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}_2$ $M = \text{Co}$ ou Ni	51
B/ <u>Etude Magnétique</u>	54
1°/ Phases MSn_2	54
2°/ Solutions solides $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sn}_2$ $M = \text{Co}$ ou Ni	55
C/ <u>Discussion</u>	57
III - <u>Conclusions sur le 3ème chapitre</u>	59

<u>CHAPITRE IV - ETUDE DES COMPOSES Fe_3Sn, Fe_5Sn_3 et Fe_3Sn_2 ET DES SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ où $\text{M} = \text{Co}$ ou Ni</u>	60
I - <u>Etude de la phase Fe_3Sn</u>	60
1°/ Etude structurale	60
2°/ Etude magnétique	60
3°/ Substitution du fer dans Fe_3Sn	62
II - <u>Etude de la phase Fe_5Sn_3</u>	63
A/ <u>Etude de la phase Fe_5Sn_3</u>	63
1°/ Domaine d'existence et évolution structurale	63
2°/ Organisation cristalline de la phase Fe_5Sn_3	68
3°/ Etude magnétique	71
B/ <u>Etude des ternaires $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$ ($\text{M} = \text{Co}$ ou Ni) préparés à 840°C</u>	75
1°/ Etude des phases Ni_3Sn_2 et Co_3Sn_2	75
2°/ Etude cristallographique des phases $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$	75
3°/ Etude magnétique des phases $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{Sn}_3$	76
4°/ Discussion	78
III - <u>Etude de la phase Fe_3Sn_2</u>	79
IV - <u>Conclusions sur le 4ème chapitre</u>	80

<u>CHAPITRE V - EVOLUTION DES PROPRIETES MAGNETIQUES</u>	
<u>DES PHASES Fe-Sn EN FONCTION DE LA</u>	
<u>TENEUR EN ETAIN - MOMENTS MAGNETIQUES</u>	
<u>CHAMPS INTERNES - DEPLACEMENTS</u>	
<u>ISOMERIQUES</u>	81
I - <u>Moments magnétiques</u>	81
II - <u>Champs magnétiques internes</u>	81
III - <u>Déplacements isomériques</u>	85
IV - <u>Conclusions sur le 5ème chapitre</u>	86
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	87
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	92

